

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-348323

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

C08F 30/06  
C07F 5/04  
C08F299/00  
H01G 9/028  
H01M 10/40  
// H01M 2/16

(21)Application number : 2001-153804

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 23.05.2001

(72)Inventor : YOKOYAMA SHOICHI  
YABE TAKESHI

(54) POLYMERIZABLE BORATE COMPOUND, ELECTROLYTE FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE,  
AND METHOD FOR MANUFACTURING POLYMERIZABLE BORATE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymerizable compound with a high ion conductivity and with excellent safety that is useful as a material for electrochemical devices such as a secondary battery and a capacitor, a polymerized material thereof, a polymeric electrolyte comprising the material, and a manufacturing method therefor.

SOLUTION: This polymerizable borate compound is obtained by: esterification of a polymerizable compound represented by formula (1)  $XO(AO)_nH$  (wherein X is an acryloyl group or a methacryloyl group; AO is a 2-4C oxyalkylene group; and  $n=1-100$ ) with boric acid or boric acid anhydride, and has a chlorine content of  $\leq 100$  ppm. An electrolyte for electrochemical devices is obtained by comprising a polymer thereof.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The polymerization nature ester-of-boric-acid compound whose chlorine content it is the polymerization nature ester-of-boric-acid compound obtained by esterifying the polymerization nature compound shown by the formula (1) by the boric acid or the anhydrous boric acid, and is 100 ppm or less.

XO(AO)<sub>n</sub>H (1)

(X is an acryloyl radical or a methacryloyl radical, and AO(s) are the oxy-alkylene group of carbon numbers 2-4, and n=1-100.)

[Claim 2] The electrolyte for electrochemistry devices containing the polymerization object of a polymerization nature ester-of-boric-acid compound according to claim 1.

[Claim 3] The electrolyte for rechargeable batteries containing the polymerization object of a polymerization nature ester-of-boric-acid compound according to claim 1.

[Claim 4] The rechargeable battery using the electrolyte for rechargeable batteries according to claim 3.

[Claim 5] The manufacture approach of a polymerization nature ester-of-boric-acid compound that the chlorine content which esterifies the polymerization nature compound shown by the formula (1) by dehydration under dry air aeration at 50-90 degrees C with a boric acid or an anhydrous boric acid is 100 ppm or less.

XO(AO)<sub>n</sub>H (1)

(X is an acryloyl radical or a methacryloyl radical, and AO(s) are the oxy-alkylene group of carbon numbers 2-4, and n=1-100.)

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the manufacture approach of the electrolyte for electrochemistry devices using the polymerization object of a polymerization nature ester-of-boric-acid compound and this polymerization nature ester-of-boric-acid compound which has an oxy-alkylene group with few chlorine contents and the electrolyte for rechargeable batteries, a rechargeable battery, and this polymerization nature ester-of-boric-acid compound.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** the cell ingredient the demand to high-performance-izing of a recent-years and electronic product and a miniaturization is strong, and is [ ingredient ] the energy source -- also receiving -- a miniaturization and lightweight-izing -- and high capacity and a high energy consistency are called for and various researches and developments are done. From the purpose which meets such [ in recent years ] a demand, the application to electrochemistry devices, such as all solid-state primary cells, a rechargeable battery, and a capacitor, is tried for the solid electrolyte as a new ion conductor which replaces the conventional electrolytic solution. In the electrochemistry device which used the conventional electrolytic solution, a problem is in safety or dependability from the problem of the stain broth of a liquid spill or a solute. In order to conquer the fault at the time of using such the electrolytic solution, the so-called polyelectrolyte which used the high molecular compound for the electrolyte is examined variously. A polyelectrolyte has \*\*\*\*\* and has the description which also follows a mechanical shock and can also follow the volume change of the electrode further produced on the occasion of the ion electronic-automatic-exchange reaction between electrode-electrolytes. Although the solid electrolyte which dissolved the alkali-metal salt or the alkaline-earth-metal salt in polyalkylene oxide is proposed on the U.S. Pat. No. 4303748 specifications as such a polyelectrolyte, ionic conductivity is inadequate and the technical problem that contact resistance with pole material is still higher is left behind. Thus, when ionic conductivity is inadequate, the current density at the time of charge and discharge is not fully obtained, but it cannot apply to the application which needs a high current, but the application is limited. In order to conquer the fault of the above-mentioned solid electrolyte, many solid electrolytes which dissolved the alkali-metal salt or the alkaline-earth-metal salt in the macromolecule which considered as a side chain or/, and a bridge formation chain by having used Pori (meta) acrylate as the principal chain, and introduced the polyalkylene glycol chain are proposed. As polyalkylene glycol (meta) acrylate used as the substrate of such a macromolecule Although ring opening polymerization of the alkylene oxide can be carried out in the process of the cationic polymerization using the Lewis acid catalyst shown in JP,43-9071,B by the ability making into a substrate the acrylate derivative which has active hydrogen (meta) and it can obtain From remaining in the polyalkylene glycol derivative with which removal for the chlorine contained in a reaction catalyst is difficult with a glycol derivative, and is obtained In case it uses as an electrolyte, a reaction with the metal salt which is dissolving, the corrosion of pole material or a charge collector, or spark generating and the short circuit in the interior occur, and maintenance of capacity and the fall of safety and other properties [ stability and ] are caused. Moreover, with anionic polymerization catalysts usually known, such as an alkali-metal hydroxide and an alkali-metal alcoholate, it being usually necessary to make reaction temperature high with 100 degrees C or more and alkali metal cannot apply from the polymerization of the acryloyl radical which is a polymerization nature machine (meta) being caused.

**[0003]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** This invention aims at offering a polymerization nature ester-of-boric-acid compound useful as an ingredient for electrochemistry devices, such as a rechargeable battery which showed high ionic conductivity and was excellent in safety, and a capacitor, its polymerization object, the polyelectrolyte containing the

polymerization object, and its manufacture approach.

[0004]

[Means for Solving the Problem] Namely, this invention (A) Polymerization nature ester-of-boric-acid compound whose chlorine content it is the polymerization nature ester-of-boric-acid compound obtained by esterifying the polymerization nature compound shown by the formula (1) by the boric acid or the anhydrous boric acid, and is 100 ppm or less.

$XO(AO)_nH$  (1)

(X is an acryloyl radical or a methacryloyl radical, and AO(s) are the oxy-alkylene group of carbon numbers 2-4, and  $n=1-100$ .)

(B) The electrolyte for electrochemistry devices containing the polymerization object of the polymerization nature ester-of-boric-acid compound of (A).

(C) The electrolyte for rechargeable batteries containing the polymerization object of the polymerization nature ester-of-boric-acid compound of (A).

(D) The rechargeable battery using the electrolyte for rechargeable batteries of (C).

(E) The chlorine content which esterifies the polymerization nature compound shown by the formula (1) by dehydration under dry air aeration at 50-90 degrees C with a boric acid or an anhydrous boric acid is the manufacture approach of the polymerization nature ester-of-boric-acid compound which is 100 ppm or less.

$XO(AO)_nH$  (1)

(X is an acryloyl radical or a methacryloyl radical, and AO(s) are the oxy-alkylene group of carbon numbers 2-4, and  $n=1-100$ .)

[0005]

[Embodiment of the Invention] The polymerization nature ester-of-boric-acid compound of this invention is 100 ppm or less in chlorine content, is 25 ppm or less preferably, and is 10 ppm or less more preferably. An electrical property is inferior when there are more chlorine contents than 100 ppm. A chlorine content can be measured by the following approaches. For example, Japanese Industrial Standards JIS K2241 The chlorine analytical method based on 5.3.3, the anion analysis method by the ion chromatogram based on ISO 10304-1, etc. are mentioned. In using such analytical method, it is possible to analyze also in the form where burn an organic substance with a platinum crucible etc. beforehand, and carry out uptake of the gas, and collect the combustion residues, and this is appropriated for the above-mentioned analytical method. Moreover, 30 or less thing has the desirable CPR value of the polymerization nature ester-of-boric-acid compound shown by the formula (1), 15 or less thing is more desirable, and five or less thing is still more desirable. It excels in an electrical property that a CPR value is 30 or less. A CPR value is JIS. K1557 It can measure according to 6.8.

[0006] From excelling in an electrical property, since there are few chlorine contents, a polymerization nature ester-of-boric-acid compound can be used suitable for especially an electrochemistry device. From excelling in an electrical property, since there are few chlorine contents, the polymerization object of a polymerization nature ester-of-boric-acid compound can be especially used suitably as an electrolyte for electrochemistry devices. It is useful as an organic high molecular compound of the electrolyte for rechargeable batteries which can use it as electrolytes, such as a rechargeable battery and an electrolytic capacitor, and consists of an ionicity compound and an organic high molecular compound as an electrolyte for electrochemistry devices, and especially useful as an electrolyte for rechargeable lithium-ion batteries. Furthermore, it can be used as a rechargeable battery using the electrolyte for rechargeable batteries.

[0007] In the polymerization nature compound shown by the formula (1) used by this invention, X is an acryloyl radical or a methacryloyl radical. An oxyethylene radical, an oxypropylene radical, an oxy-butylene radical, an oxy-tetramethylen radical, etc. are mentioned, and the oxy-alkylene group of the carbon numbers 2-4 shown by AO in a formula (1) is an oxyethylene radical or an oxypropylene radical preferably. Moreover, one sort or two sorts or more of such mixture is sufficient, and any of the shape of the letter of a block and random are sufficient as the polymerization format at the time of two or more sorts. n is the number of average addition mols of the oxy-alkylene group of carbon numbers 2-4, is 1-100, and is 5-100 preferably from the purpose which obtains ionic conductivity. If 100 is exceeded, there will be few amounts of installation of a polymerization nature machine, and the mechanical strength as a matrix will become difficult to get.

[0008] The polymerization nature compound shown by the formula (1) used for this invention can be obtained by processing with the compound metallic oxide of 0.1 - 10 weight section to the total quantity 100 weight section of an active hydrogen content polymerization nature compound and alkylene oxide, after using as a catalyst the Lewis acid compound known conventionally and carrying out ring opening polymerization of the 1-100 mols of the alkylene oxide

to one mol of active hydrogen content polymerization nature compounds which be a raw material. Moreover, being carrying out the demineralization acid reaction of acrylic-acid chloride or the methacrylic-acid chloride, or also making a diol compound carry out the esterification reaction of an acrylic acid or the methacrylic acid to the diol compound which is a compound containing two active hydrogen can obtain the polymerization nature compound shown by the formula (1). However, since the yield of the compound of the structure where the piece end shown by the formula (1) is a polymerization nature machine, and another side is a hydroxyl group is low, a moldability may be inferior and, in addition to this, survival of an impurity is not desirable from chlorine or many things, either. As an active hydrogen content polymerization nature compound, it is the compound shown by the formula (2).

$XO(AIO)_mH$  (2)

(X is an acryloyl radical or a methacryloyl radical, and AIO is the oxy-alkylene group of carbon numbers 2-4, and  $m=0-99$ .)

In the active hydrogen content polymerization nature compound shown by the formula (2), X is an acryloyl radical or a methacryloyl radical. An oxyethylene radical, an oxypropylene radical, an oxy-butylene radical, an oxy-tetramethylen radical, etc. are mentioned, and the oxy-alkylene group of the carbon numbers 2-4 shown by AIO in a formula (2) is an oxyethylene radical or an oxypropylene radical preferably. Moreover, one sort or two sorts or more of such mixture is sufficient, and any of the shape of the letter of a block and random are sufficient as the polymerization format at the time of two or more sorts. m is the number of average addition mols of the oxy-alkylene group of carbon numbers 2-4, and is 0-99.

[0009] Specifically Acrylic-acid, methacrylic-acid, and acrylic-acid 2-hydroxyethyl, Methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, acrylic-acid 2-hydroxy butyl, Methacrylic-acid 2-hydroxy butyl, acrylic-acid 4-hydroxy butyl, Methacrylic-acid 4-hydroxy butyl, polyethylene-glycol monoacrylate, Polyethylene glycol monomethacrylate, polypropylene-glycol monoacrylate, Polypropylene glycol monomethacrylate, polybutylene glycol monoacrylate, Polybutylene glycol mono-methacrylate, polytetramethylene glycol monoacrylate, Polytetramethylene glycol mono-methacrylate, polyethylene-glycol-polypropylene-glycol monoacrylate, polyethylene-glycol-polypropylene glycol monomethacrylate, etc. are mentioned. They are acrylic-acid 2-hydroxyethyl, methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate, and 2-hydroxypropyl methacrylate preferably.

[0010] As a Lewis acid compound which is a ring-opening-polymerization catalyst, a boron trifluoride, a boron-trifluoride diethylether complex, a boron-trifluoride di-n-butyl ether complex, a boron-trifluoride tetrahydrofuran complex, a boron-trifluoride phenol complex, a boron-trifluoride acetic-acid complex, a tin tetrachloride, 3 aluminum chlorides, etc. are mentioned. Preferably, they are the boron-trifluoride diethylether complex from the point of the electrochemistry property of the polymerization nature compound obtained, a boron-trifluoride di-n-butyl ether complex, and a boron-trifluoride tetrahydrofuran complex.

[0011] As a compound metallic oxide, 20 - 80 % of the weight of magnesium oxides and 5 - 50 % of the weight of aluminum oxides are contained. It contains preferably 30 - 70 % of the weight of magnesium oxides, and 10 - 40 % of the weight of aluminum oxides, and contains more preferably 50 - 70 % of the weight of magnesium oxides, and 25 - 40 % of the weight of aluminum oxides. If the compound metallic oxide in this range is used, it is effective in reduction for chlorine. Moreover, what carried out baking activation of the compound metallic oxide can be used, and it is still more effective for reduction for chlorine. When carrying out baking activation, as for baking activation temperature, it is common to process at 200-1000 degrees C for 2 to 6 hours.

[0012] As a configuration of a compound metallic oxide, although there is especially no limit, what is fine particles-like is desirable. Furthermore, less than 10 % of the weight has a desirable loss on drying, and a compound metallic oxide has less than 5 more desirable % of the weight. It falls [ the relative content of a magnesium oxide and an aluminum oxide ] that a loss on drying is 10 % of the weight or more and is not desirable. the loss on drying said here - a compound metallic oxide -- 105\*\*2-degree C constant temperature -- the reduction weight after drying with a dryer for 3 hours is expressed with the weight percent to the compound metallic oxide before desiccation.

[0013] Furthermore, although the silicon dioxide may be contained in this compound metallic oxide, that content has less than 10 desirable % of the weight, and its less than 5 % of the weight is more desirable. It becomes [ the relative content of a magnesium oxide and an aluminum oxide falls that the content of a silicon dioxide is 10 % of the weight or more, and / removal of a still more efficient reaction catalyst etc. ] difficult and is not desirable. As a commercial item, as for the compound metallic oxide containing 20 - 80 % of the weight of magnesium oxides, and 5 - 50 % of the weight of aluminum oxides, KYO WORD 300 made from Consonance Chemical industry, KYO WORD 500, KYO WORD 1000, KYO WORD 2000, TOMIKKUSU AD 500 by Tomita Phamarceutical Co., Ltd., etc. are mentioned, for example.

[0014] The representation presentation as a commercial item of a compound metallic oxide is as follows. KYO WORD

300 (26.4 % of the weight of magnesium oxides, and 26.3 % of the weight of aluminum oxides) Silicon-dioxide content is carried out, and it twists, and is KYO WORD 500 (38.2 % of the weight of magnesium oxides). 16.1 % of the weight of aluminum oxides, silicon-dioxide content is carried out, and it twists, and is KYO WORD 1000 (35.2 % of the weight of magnesium oxides). 19.1 % of the weight of aluminum oxides, silicon-dioxide content is carried out, and it twists, and is KYO WORD 2000 (59.2 % of the weight of magnesium oxides). 33.0 % of the weight of aluminum oxides, silicon-dioxide content is carried out, and it twists, and is TOMIKKUSU AD 500 (silicon-dioxide content is not carried out 37.4 % of the weight of magnesium oxides, and 17.2 % of the weight of aluminum oxides). this invention -- a compound metallic oxide -- one sort -- or two or more sorts can be combined and it can use. the amount of the compound metallic oxide used containing a magnesium oxide and an aluminum oxide -- the total quantity 100 weight section of an active hydrogen content polymerization nature compound and alkylene oxide -- receiving -- 0.1 - 10 weight section -- it is 0.3 - 5 weight section preferably. When fewer than the 0.1 weight section, reduction for chlorine is not enough, when [ than 10 weight sections ] more, it is difficult [ it ] to remove, and since the yield of a polyalkylene glycol derivative falls, it is not desirable.

[0015] Although the art using a compound metallic oxide can mix or contact the polymerization nature compound and compound metallic oxide which were obtained by performing ring opening polymerization by the approach of arbitration, it is desirable to make it contact, stirring. Moreover, although especially addition sequence is not limited, a compound metallic oxide is added to the polymerization nature compound obtained by usually performing ring opening polymerization. Processing temperature is usually 50-90 degrees C, and is 60-80 degrees C preferably. When higher [ if less than 50 degrees C, reduction for chlorine is not enough, and ] than 90 degrees C, it may become the cause which produces a problem at degradation of a polyalkylene glycol derivative or the stability of a polymerization nature machine. The processing time is usually 30 minutes - 6 hours. When shorter than 30 minutes, even if reduction for chlorine may not be enough and is longer than 6 hours, the effectiveness beyond it may not be seen. Moreover, reduced pressure processing can also be carried out to coincidence, and it is still more effective. It is desirable after processing to remove a compound metallic oxide according to filtration, centrifugal separation, etc. Moreover, in processing by the compound metallic oxide, transition metals, alkaline earth metal, alkali metal, these salts, and the reduction effectiveness of ion can also be acquired collectively. Since existence of the component which originates in an alkaline earth metal and alkali metal among these can serve as a failure when using as an ingredient for electric devices, decreasing more is desirable. About such abundance, it is JIS. K1557 It is possible to measure and get to know from the CPR value which shows the amount of the alkali which is computed according to 6.8, and to contain.

[0016] The polymerization nature compound shown by the formula (1) used for this invention is 100 ppm or less in chlorine content preferably, is 25 ppm or less more preferably, and is 10 ppm or less still more preferably. It excels in an electrical property that a chlorine content is 100 ppm or less. Moreover, 30 or less thing has the desirable CPR value of the polymerization nature compound shown by the formula (1), 15 or less thing is more desirable, and five or less thing is still more desirable. It excels in an electrical property that a CPR value is 30 or less.

[0017] The polymerization nature ester-of-boric-acid compound used for this invention adds a boric acid or anhydrous boric acids, such as orthoboric acid, metaboric acid, and pyroboric acid, to the polymerization nature compound shown by the formula (1), and is obtained by the thing which are depended on a vacuum under air aeration at 50-90 degrees C and to do for dehydration. For example, a polymerization nature ester-of-boric-acid compound generates by carrying out dehydration for 2 to 30 hours, agitating, carrying out suitable amount aeration of the air to the bottom of the reaction temperature of 50-90 degrees C, and the vacuum of 0.133-6.67kPa (1 - 50mmHg). Reaction temperature is 50-90 degrees C, and is 60-90 degrees C preferably. If lower than 50 degrees C, advance of the esterification reaction by dehydration is difficult, and if higher than 90 degrees C, maintenance of a polymerization nature machine is difficult. As for an esterification reaction, it is desirable to carry out under reduced pressure of 0.133-6.67kPa, and it is more desirable to carry out by 0.133-4.00kPa. 0. If higher [ if lower than 133kPa, it may bump with the water which attaches to an esterification reaction and is generated, and ] than 6.67kPa, advance of the esterification reaction by dehydration is difficult. Although there is no air which leads in a system during a reaction, it dries especially a limit with a condensation mold air dryer etc. preferably. Reaction time is 2 - 30 hours, and is 2 - 20 hours preferably. If removal of the water which will be generated if shorter than 2 hours is difficult and exceeds 30 hours, maintenance of a polymerization nature machine is difficult.

[0018] In the ratio of 1/3 mol of boron atoms, boric-acid triester generates to one mol of hydroxyl groups of the polymerization nature compound shown by the formula (1). Although the mole fraction of a hydroxyl group and a boron atom can adjust the rate of ester-of-boric-acid-izing to arbitration, the range of the hydroxyl group of the polymerization nature compound shown by the formula (1) and the mole fraction of a boron atom is 6 / 1 - 3/1 preferably. On the occasion of an esterification reaction, the solvent without regards to an esterification reaction can be



used suitably. Moreover, polymerization inhibitor, such as the hydroquinone and the hydroquinone monomethyl ether which are conventionally known for protection of a polymerization nature machine, G t-butylated hydroxytoluene, and phenothiazin, can be used with the addition of 20-1000 ppm as known from the former.

[0019] The polymerization nature machine contained in this is used for a polymerization nature ester-of-boric-acid compound in the form which carried out the polymerization. Although a polymerization is made by energy, such as heating, ultraviolet rays, the light, and an electron ray, a well-known polymerization initiator may be suitably used for it. The manifestation of the independence nature of a film or \*\*\*\*\* which will be obtained if it is desirable that it is 50,000-10,000,000 as for the number average molecular weight after a polymerization and it is less than 50,000 can become difficult to get.

[0020] One sort or two sorts or more can be mixed and used for a polymerization nature ester-of-boric-acid compound. Improvement in the ionic conductivity at the time of using it as improvement in a mechanical property or an electrolyte for rechargeable batteries is desired by mixing and using it depending on combination. As for the polymerization object of a polymerization nature ester-of-boric-acid compound, it is desirable to use in the ratio of the 5 - 100 weight section from the purpose of grant of a good mechanical property, and it is more desirable to use in the ratio of 10 - 90 weight section.

[0021] In the electrolyte which used the polymerization object of a polymerization nature ester-of-boric-acid compound, improvement in the cation transference number by boron can attain the engine-performance improvement as improvement in ionic conductivity, and an electrolyte for electrochemistry devices accompanying it. And since the ester-of-boric-acid radical is being fixed in the same molecule as a polymer matrix, it is compatible with high ionic conductivity, and film stability is excellent. Moreover, since the ester of boric acid is in the same molecule, it can also be used without adding the third components other than an ionicity compound, the simplification of the process at the time of obtaining an electrolyte film is possible, and it is very useful. The amount of installation of a polymerization nature machine and the amount of installation of an ester-of-boric-acid radical can be controlled by using two or more sorts of polymerization nature compounds shown by the formula (1) which furthermore serves as a substrate to arbitration, and it is very useful also from the point of a materials design.

[0022] The ionicity compound used for the electrolyte for electrochemistry devices of this invention is mixable by the ratio of arbitration to the organic high molecular compound (polymerization object of a polymerization nature ester-of-boric-acid compound) used for this invention. As opposed to one mol of alkali metal specifically contained in an ionicity compound It is desirable to mix so that it may become the ratio of 2-30 mols of totals of the oxy-alkylene unit included in the organic high molecular compound used for this invention. It is more desirable from the point of the contribution to the ionic conductivity by the glass-transition-temperature fall of an organic high molecular compound to mix so that it may become the ratio of 2-20 mols of totals. It is still more desirable from the point of the improvement in ionic conductivity by the contribution to the ionic conductivity by the glass-transition-temperature fall of an organic high molecular compound, and increase of the number of carriers to mix so that it may furthermore become the ratio of 2-15 mols of totals.

[0023] Especially the class of ionicity compound used for the electrolyte for electrochemistry devices of this invention is not limited, and is set for a capacitor application. For example, (CH<sub>3</sub>), the quarternary ammonium salt of 4NBF<sub>4</sub> and 4(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>) NBF<sub>4</sub> grade, The transition-metals salt of AgClO<sub>4</sub> grade, the 4th class phosphonium salt of 4(CH<sub>3</sub>) PBF<sub>4</sub> grade, LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>) 2N, It LiI(s). Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>) 2N and Li (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>) -- 3 C Alkali-metal salts, such as LiSCN, NaBr, NaI, NaSCN, KI, and KSCN, Organic acids, such as p-toluenesulfonic acid, the salt of those, etc. are mentioned, output voltage is obtained highly preferably, and dissociation constants are quarternary ammonium salt, the 4th class phosphonium salt, and an alkali-metal salt from a large point.

[0024] As an ionicity compound used for the electrolyte for rechargeable batteries of this invention For example, LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>) 2N, It LiI(s). Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>) 2N and Li (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>) -- 3 C Alkali-metal salts, such as LiSCN, NaBr, NaI, NaSCN, KI, and KSCN, are mentioned. desirable -- LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>) 2N, Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>) 2N, and Li (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> -- it is lithium salt, such as C, LiI, and LiSCN. Furthermore to the electrolyte for rechargeable batteries of this invention, the salt of ion conductivity or a ferroelectricity, the powder of glass, etc. can be added. As powder of such a salt or glass, SnO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, aluminum 2O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, 3 B-2s O<sub>3</sub> and LaTiO<sub>3</sub>, etc. are mentioned, for example.

[0025] The electrolyte for electrochemistry devices of this invention can be prepared by various approaches. Although especially the preparation approach is not limited, since a polymerization nature ester-of-boric-acid compound dissolves in many low-boiling point organic solvents, this and an ionicity compound can be dissolved in a low boiler, a solution can be prepared, and the polyelectrolyte thin film which has dynamic reinforcement can be obtained by carrying out the thermal polymerization of the polymerization nature organic compound, casting this with heating and



removing a low boiler, for example. In addition, the thin film by the polymerization of a polymerization nature ester-of-boric-acid compound can also be obtained by irradiating electromagnetic waves, such as ultraviolet rays, the light, and an electron ray, if needed. Moreover, for example, the electrolyte thin film for electrochemistry devices can be obtained by kneading well the polymerization object of a polymerization nature ester-of-boric-acid compound, and an ionicity compound, and fabricating them.

[0026] If it does not bar the effectiveness of this invention, even if an organic high molecular compound mixes and uses other organic high molecular compounds, it is satisfactory. As other organic high molecular compounds, although a polyacrylonitrile and acrylonitrile-methacrylic-acid copolymer, an acrylonitrile-methyl-methacrylate copolymer, a methacrylic-acid-styrene copolymer, an acrylonitrile styrene copolymer, an acrylonitrile-styrene-methacrylic-acid copolymer, an acrylonitrile-styrene-methyl-methacrylate copolymer, a styrene-maleic-acid copolymer, a polyalkylene glycol (meta) acrylate copolymer, etc. are mentioned, for example, it is not limited to especially these. The polymerization nature compound and polymerization nature ester-of-boric-acid compound which are shown by the formula (1) used for this invention may be mixed beforehand, an ionicity compound may be dissolved, and a polymerization may be carried out to this back. Other polymerization nature compounds are mixed to a polymerization nature ester-of-boric-acid compound, and an ionicity compound is dissolved in it, and for this back, a polymerization may be carried out and you may use it. Or the polymerization nature compound, the polymerization nature ester-of-boric-acid compound, and other polymerization nature compounds which are shown by the formula (1) used for this invention may be mixed beforehand, an ionicity compound may be dissolved, and a polymerization may be carried out to this back.

[0027] As other polymerization nature compounds, although alkyl methacrylate, such as alkyl acrylate, such as a methyl acrylate and butyl acrylate, a methyl methacrylate, and methacrylic-acid butyl, the polyalkylene glycol acrylate shown by the following formula (3), the polyalkylene glycol methacrylate shown by the following formula (3), acrylonitrile, styrene, a divinylbenzene, etc. are mentioned, it is not limited to especially these, for example.

$Y[(A2O)_k-R]_a$  (3)

(Y is the residue or the hydroxyl group with 1-4 hydroxyl groups of a compound, and A2O is one sort or two sorts or more of mixture of the oxy-alkylene group of carbon numbers 2-4.) it is  $k=0-150$  and  $a=1-4$ , and is  $k \times a=0-300$ , and R is a hydrogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-8, a cyano ethyl group, an acryloyl radical, or a methacryloyl radical, and at least one contains an acryloyl radical or a methacryloyl radical in a molecule.

In the compound shown by the formula (3), Y is the residue or the hydroxyl group with 1-4 hydroxyl groups of a compound. An oxyethylene radical, an oxypropylene radical, an oxy-butylene radical, an oxy-tetramethylen radical, etc. are mentioned, and the oxy-alkylene group of the carbon numbers 2-4 shown by A2O in a formula (3) is an oxyethylene radical or an oxypropylene radical preferably. Moreover, one sort or two sorts or more of such mixture is sufficient, and any of the shape of the letter of a block and random are sufficient as the polymerization format at the time of two or more sorts. R is a hydrogen atom, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-8, a cyano ethyl group, an acryloyl radical, or a methacryloyl radical. In the compound shown by the formula (3), at least one has an acryloyl radical or a methacryloyl radical in a molecule.

[0028] Moreover, besides the above, mixed use of the ester-of-boric-acid ghost of organic solvents, such as annular carbonate and chain-like carbonate, cyclic ether, and the chain-like ether, a polyalkylene glycol derivative, and a polyalkylene glycol derivative may be carried out. As a polyalkylene glycol derivative, it is the compound shown by the following formula (4), and is the compound obtained by esterifying the compound shown by the following formula (4) by the boric acid or the anhydrous boric acid as the ester of boric acid of the polyalkylene glycol derivative shown by the formula (4).

$Z[(A3O)_l-H]_b$  (4)

(The residue of the compound in which Z has 1-6 hydroxyl groups, and A3O are one sort or two sorts or more of mixture of the oxy-alkylene group of carbon numbers 2-4, and are  $l=0-600$  and  $b=1-6$ , and are  $l \times b=0-600$ .)

[0029] It is possible to obtain the rechargeable battery excellent in ionic conductivity, a charge-and-discharge cycle property, and safety by combining the polyelectrolyte of this invention, the positive-electrode ingredient known from the former, and a negative-electrode ingredient.

[0030]

[Example] Hereafter, an example explains this invention to a detail. In addition, LiTFSI shows lithium bis (trifluoromethane sulfonate) imide in a sentence below. The addition of LiTFSI as an ionicity compound of an electrolyte constituent has a ratio whose Li ion concentration is one mol to eight mols of ether oxygen of the alkylene oxide by which each example and the example of a comparison are included in an electrolyte constituent.

[0031] 2-hydroxyethyl methacrylate 260g (2.0 mols), hydroquinone monomethyl ether 0.028g, and 0.621g of boron-

trifluoride diethylether complexes were put into the autoclave of 5 liter capacity equipped with example of manufacture 1 stirring equipment, the thermometer, and the pressure gage, after nitrogen gas permuted the inside of a system, ethylene oxide 308g (7.0 mols) was pressed fit over 3 hours on conditions with a temperature of 55 degrees C or less below pressure 1MPa (10.0kg/cm<sup>2</sup>), and the reaction was continued for further 1 hour. Next, unreacted ethylene oxide was removed through air. Then, it processed on 5kPa and 70-degree C conditions for 4 hours, having added 22.7g (they being 4 weight sections to the total quantity 100 weight section of an active hydrogen content polymerization nature compound and alkylene oxide), and carrying out air bubbling of KYO WORD 500 (silicon-dioxide content not being carried out 38.2 % of the weight of magnesium oxides, and 16.1 % of the weight of aluminum oxides) made from Consonance Chemical industry. Next, KYO WORD 500 was carried out the \*\* exception, and 511g (polyethylene-glycol (EO4.5) mono-methacrylate) of polymerization nature compounds of the example 1 of manufacture was obtained.

2-hydroxyethyl acrylate 116g (1.0 mols), hydroquinone monomethyl ether 0.023g, and 0.468g of boron-trifluoride diethylether complexes were put into the autoclave of 5 liter capacity equipped with example of manufacture 2 stirring equipment, the thermometer, and the pressure gage, after nitrogen gas permuted the inside of a system, ethylene oxide 352g (8.0 mols) was pressed fit over 4 hours on conditions with a temperature of 55 degrees C or less below pressure 1MPa (10.0kg/cm<sup>2</sup>), and the reaction was continued for further 1 hour. Next, unreacted ethylene oxide was removed through air. Then, while 23.4g (they are 5 weight sections to the total quantity 100 weight section of an active hydrogen content polymerization nature compound and alkylene oxide) of KYO WORD 500 (silicon-dioxide content is not carried out 38.2 % of the weight of magnesium oxides and 16.1 % of the weight of aluminum oxides) made from Consonance Chemical industry was added and it carried out air bubbling, it processed on 5kPa and 70-degree C conditions for 4 hours. Next, KYO WORD 500 was carried out the \*\* exception, and 421g (polyethylene-glycol (EO9) monoacrylate) of polymerization nature compounds of the example 2 of manufacture was obtained.

[0032] 2-hydroxypropyl methacrylate 144g (1.0 mols), hydroquinone monomethyl ether 0.043g, and 0.87g of boron-trifluoride diethylether complexes were put into the autoclave of 5 liter capacity equipped with example of manufacture 3 stirring equipment, the thermometer, and the pressure gage, after nitrogen gas permuted the inside of a system, propylene oxide 725g (12.5 mols) was pressed fit over 6 hours on conditions with a temperature of 55 degrees C or less below pressure 1MPa (10.0kg/cm<sup>2</sup>), and the reaction was continued for further 2 hours. Next, unreacted propylene oxide was removed through air. Then, while 43.5g (they are 5 weight sections to the total quantity 100 weight section of an active hydrogen content polymerization nature compound and alkylene oxide) of KYO WORD 2000 (silicon-dioxide content is not carried out 59.2 % of the weight of magnesium oxides and 33.0 % of the weight of aluminum oxides) made from Consonance Chemical industry was added and it carried out air bubbling, it processed on 5kPa and 70-degree C conditions for 4 hours. Next, KYO WORD 2000 was carried out the \*\* exception, and 782g (polypropylene-glycol (PO13.5) mono-methacrylate) of polymerization nature compounds of the example 3 of manufacture was obtained.

2-hydroxyethyl methacrylate 260g (2.0 mols), hydroquinone monomethyl ether 0.028g, and 3.41g of tin tetrachlorides were put into the autoclave of 5 liter capacity equipped with example of comparison manufacture 1 stirring equipment, the thermometer, and the pressure gage, after nitrogen gas permuted the inside of a system, ethylene oxide 308g (7.0 mols) was pressed fit over 4 hours on conditions with a temperature of 55 degrees C or less below pressure 1MPa (10.0kg/cm<sup>2</sup>), and the reaction was continued for further 1 hour. Next, unreacted ethylene oxide was removed through air. Next, dehydration processing was carried out on 5kPa and 70-degree C conditions for 4 hours, having thrown in 34.1g of sodium-hydroxide water solutions 5% of the weight, and carrying out air bubbling. The neutralization salt generated after that was carried out the \*\* exception, and 511g (polyethylene-glycol (EO4.5) mono-methacrylate) of polymerization nature compounds of the example 1 of comparison manufacture was obtained.

[0033] 2-hydroxyethyl acrylate 116g (1.0 mols), hydroquinone monomethyl ether 0.023g, and 2.81g of tin tetrachlorides were put into the autoclave of 5 liter capacity equipped with example of comparison manufacture 2 stirring equipment, the thermometer, and the pressure gage, after nitrogen gas permuted the inside of a system, ethylene oxide 352g (8.0 mols) was pressed fit over 5 hours on conditions with a temperature of 55 degrees C or less below pressure 1MPa (10.0kg/cm<sup>2</sup>), and the reaction was continued for further 1 hour. Next, unreacted ethylene oxide was removed through air. Next, dehydration processing was carried out on 5kPa and 70-degree C conditions for 4 hours, having thrown in 28.1g of sodium-hydroxide water solutions 5% of the weight, and carrying out air bubbling. The neutralization salt generated after that was carried out the \*\* exception, and 421g (polyethylene-glycol (EO9) monoacrylate) of polymerization nature compounds of the example 2 of comparison manufacture was obtained.

[0034] 10.0g of polymerization nature compounds of the example 2 of example of comparison manufacture 3 comparison manufacture and 90.0g of polymerization nature compounds of the example 2 of manufacture were mixed,

and 100g of polymerization nature compounds of the example 3 of comparison manufacture which is mixture was obtained.

1.00g of polymerization nature compounds of the example 2 of example of manufacture 4 comparison manufacture and 99.0g of polymerization nature compounds of the example 2 of manufacture were mixed, and 100g of polymerization nature compounds of the example 4 of manufacture which is mixture was obtained.

[0035] 11.6g (0.167 mols) of anhydrous boric acids was added to 284g (1.0 mols) of polymerization nature compounds of the example 1 of example 1 manufacture, and the temperature up was carried out to 80 degrees C under the dry air ambient atmosphere. After becoming 80 degrees C, the inside of a system is decompressed gradually, and it is dry air (dry air shows the air which dehydrated through the condensation mold air dryer.). It is the same as that of the following. The condition below pressure 2.67kPa (20mmHg) was held under aeration for 12 hours, and the water generated with advance of a reaction was removed. 275g of polymerization nature ester-of-boric-acid compounds of an example 1 was obtained by filtering after that.

11.6g (0.167 mols) of anhydrous boric acids was added to 468g (1.0 mols) of polymerization nature compounds of the example 2 of example 2 manufacture, and the temperature up was carried out to 80 degrees C under the dry air ambient atmosphere. After becoming 80 degrees C, the inside of a system was decompressed gradually, the condition below pressure 2.67kPa (20mmHg) was held under dry air aeration for 12 hours, and the water generated with advance of a reaction was removed. 460g of polymerization nature ester-of-boric-acid compounds of an example 2 was obtained by filtering after that.

[0036] 11.6g (0.167 mols) of anhydrous boric acids was added to 869g (1.0 mols) of polymerization nature compounds of the example 3 of example 3 manufacture, and the temperature up was carried out to 80 degrees C under the dry air ambient atmosphere. After becoming 80 degrees C, the inside of a system was decompressed gradually, the condition below pressure 2.67kPa (20mmHg) was held under dry air aeration for 12 hours, and the water generated with advance of a reaction was removed. 860g of polymerization nature ester-of-boric-acid compounds of an example 3 was obtained by filtering after that.

11.6g (0.167 mols) of anhydrous boric acids was added to 468g (1.0 mols) of polymerization nature compounds of the example 4 of example 4 manufacture, and the temperature up was carried out to 80 degrees C under the dry air ambient atmosphere. After becoming 80 degrees C, the inside of a system was decompressed gradually, the condition below pressure 2.67kPa (20mmHg) was held under dry air aeration for 12 hours, and the water generated with advance of a reaction was removed. 460g of polymerization nature ester-of-boric-acid compounds of an example 4 was obtained by filtering after that.

[0037] 11.6g (0.167 mols) of anhydrous boric acids was added to 189g (0.67 mols) of polymerization nature compounds of the example 1 of example 5 manufacture, and 290g (0.33 mols) of polymerization nature compounds of the example 3 of manufacture, and the temperature up was carried out to 80 degrees C under the dry air ambient atmosphere. After becoming 80 degrees C, the inside of a system was decompressed gradually, the condition below pressure 2.67kPa (20mmHg) was held under dry air aeration for 12 hours, and the water generated with advance of a reaction was removed. 470g of polymerization nature ester-of-boric-acid compounds of an example 5 was obtained by filtering after that.

11.6g (0.167 mols) of anhydrous boric acids was added to 284g (1.0 mols) of polymerization nature compounds of the example 1 of example of comparison 1 comparison manufacture, and the temperature up was carried out to 80 degrees C under the dry air ambient atmosphere. After becoming 80 degrees C, the inside of a system was decompressed gradually, the condition below pressure 2.67kPa (20mmHg) was held under dry air aeration for 12 hours, and the water generated with advance of a reaction was removed. 275g of polymerization nature ester-of-boric-acid compounds of the example 1 of a comparison was obtained by filtering after that.

[0038] 11.6g (0.167 mols) of anhydrous boric acids was added to 468g (1.0 mols) of polymerization nature compounds of the example 2 of example of comparison 2 comparison manufacture, and the temperature up was carried out to 80 degrees C under the dry air ambient atmosphere. After becoming 80 degrees C, the inside of a system was decompressed gradually, the condition below pressure 2.67kPa (20mmHg) was held under dry air aeration for 12 hours, and the water generated with advance of a reaction was removed. 460g of polymerization nature ester-of-boric-acid compounds of the example 2 of a comparison was obtained by filtering after that.

11.6g (0.167 mols) of anhydrous boric acids was added to 468g (1.0 mols) of polymerization nature compounds of the example 3 of example of comparison 3 comparison manufacture, and the temperature up was carried out to 80 degrees C under the dry air ambient atmosphere. After becoming 80 degrees C, the inside of a system was decompressed gradually, the condition below pressure 2.67kPa (20mmHg) was held under dry air aeration for 12 hours, and the water generated with advance of a reaction was removed. 460g of polymerization nature ester-of-boric-acid compounds of the

example 3 of a comparison was obtained by filtering after that.

[0039] The chlorine content of the polymerization nature ester-of-boric-acid compound of the polymerization nature compound of each example of manufacture and the example of comparison manufacture, each example, and the example of a comparison was computed using ion chromatogram. Measurement for chlorine by ion chromatogram is faced, and it is JIS about a polymerization nature compound or a polymerization nature ester-of-boric-acid compound. It measures, after ashing under existence of N / 2 potassium-hydroxide ethanol solution in K0102 grade based on the approach of a publication, and it is JIS. The content of chlorine was computed by the calibration curve of the chloride ion concentration created with the chloride ion standard solution specified to K0029. A CPR value is JIS. K1557 Based on 6.8, the polymerization nature compound or the polymerization nature ester-of-boric-acid compound was dissolved in the methanol, potentiometric titration was performed by having made N/100 hydrochloric acid into titrant, and it asked from the amount of N/100 hydrochloric acid which titration took.

[0040] After adding 2.29g of LiTFSI(s) to 4.00g of polymerization nature ester-of-boric-acid compounds obtained in the example 6 example 1 as a supporting electrolyte and dissolving homogeneity in them, it slushed into the boat made from polytetrafluoroethylene, hot plate thermal polymerization was carried out under argon atmosphere, and the ion conductivity macromolecule constituent (polyelectrolyte) with a thickness of 0.50mm was obtained by drying by the vacuum.

After adding 2.24g of LiTFSI(s) to 4.00g of polymerization nature ester-of-boric-acid compounds obtained in the example 7 example 3 as a supporting electrolyte and dissolving homogeneity in them, it slushed into the boat made from polytetrafluoroethylene, hot plate thermal polymerization was carried out under argon atmosphere, and the ion conductivity macromolecule constituent (polyelectrolyte) with a thickness of 0.50mm was obtained by drying by the vacuum.

[0041] After adding 2.78g of LiTFSI(s) to 4.00g of polymerization nature ester-of-boric-acid compounds obtained in the example 8 example 4 as a supporting electrolyte and dissolving homogeneity in them, it slushed into the boat made from polytetrafluoroethylene, hot plate thermal polymerization was carried out under argon atmosphere, and the ion conductivity macromolecule constituent (polyelectrolyte) with a thickness of 0.50mm was obtained by drying by the vacuum.

After adding 2.28g of LiTFSI(s) to 4.00g of polymerization nature ester-of-boric-acid compounds obtained in the example 9 example 5 as a supporting electrolyte and dissolving homogeneity in them, it slushed into the boat made from polytetrafluoroethylene, hot plate thermal polymerization was carried out under argon atmosphere, and the ion conductivity macromolecule constituent (polyelectrolyte) with a thickness of 0.50mm was obtained by drying by the vacuum.

[0042] After adding 2.77g of LiTFSI(s) to polymerization nature ester-of-boric-acid compound (2)2.00g obtained in 2.00g of polymerization nature compounds of the example 2 of example 10 manufacture, and the example 2 as a supporting electrolyte and dissolving homogeneity in it, it slushed into the boat made from polytetrafluoroethylene, hot plate thermal polymerization was carried out under argon atmosphere, and the ion conductivity macromolecule constituent (polyelectrolyte) with a thickness of 0.50mm was obtained by drying by the vacuum.

[0043] After adding 2.27g of LiTFSI(s) to 4.00g of polymerization nature compounds of the example 1 of example of comparison 4 comparison manufacture as a supporting electrolyte and dissolving homogeneity in them, it slushed into the boat made from polytetrafluoroethylene, hot plate thermal polymerization was carried out under argon atmosphere, and the ion conductivity macromolecule constituent (polyelectrolyte) with a thickness of 0.50mm was obtained by drying by the vacuum.

After adding 2.76g of LiTFSI(s) to 4.00g of polymerization nature compounds of the example 2 of example of comparison 5 comparison manufacture as a supporting electrolyte and dissolving homogeneity in them, it slushed into the boat made from polytetrafluoroethylene, hot plate thermal polymerization was carried out under argon atmosphere, and the ion conductivity macromolecule constituent (polyelectrolyte) with a thickness of 0.50mm was obtained by drying by the vacuum.

[0044] After adding 2.76g of LiTFSI(s) to 4.00g of polymerization nature compounds of the example 3 of example of comparison 6 comparison manufacture as a supporting electrolyte and dissolving homogeneity in them, it slushed into the boat made from polytetrafluoroethylene, hot plate thermal polymerization was carried out under argon atmosphere, and the ion conductivity macromolecule constituent (polyelectrolyte) with a thickness of 0.50mm was obtained by drying by the vacuum.

After adding 2.78g of LiTFSI(s) to 4.00g of polymerization nature ester-of-boric-acid compounds obtained in the example 2 of example of comparison 7 comparison as a supporting electrolyte and dissolving homogeneity in them, it slushed into the boat made from polytetrafluoroethylene, hot plate thermal polymerization was carried out under argon

atmosphere, and the ion conductivity macromolecule constituent (polyelectrolyte) with a thickness of 0.50mm was obtained by drying by the vacuum.

[0045] After adding 2.78g of LiTFSI(s) to 4.00g of polymerization nature ester-of-boric-acid compounds obtained in the example 3 of example of comparison 8 comparison as a supporting electrolyte and dissolving homogeneity in them, it slushed into the boat made from polytetrafluoroethylene, hot plate thermal polymerization was carried out under argon atmosphere, and the ion conductivity macromolecule constituent (polyelectrolyte) with a thickness of 0.50mm was obtained by drying by the vacuum.

[0046] The film which becomes independent was obtained, the film moldability and stability of a polyelectrolyte which were acquired in each example and the example of a comparison maintained flexibility and a configuration in the -5-120-degree C temperature requirement, and in using it as an electrolyte for electrochemistry devices, the good thing was obtained. Evaluation of the ionic conductivity of the polyelectrolyte obtained in an example 6 and the examples 4 and 7 of a comparison was performed as follows. Each polyelectrolyte film is put between a stainless steel electrode, and temperature was changed under argon atmosphere, and alternating current complex impedance measurement in each temperature was performed, and it asked for it as ionic conductivity from the diameter of the semicircle of the bulk resistor component of the plot on the obtained Gauss-Argand plane (Cole-Cole plot).

[0047] The carbon powder 20 weight section was well kneaded as the polyvinylidene fluoride powder 5 weight section and electric conduction material as a binder polymer with the manganic acid lithium powder 75 weight section as example 11 positive active material, and the positive-electrode ingredient with 0.10mm [ in thickness ] and a diameter of 10mm was obtained in hot pressing on copper foil. The metal lithium foil with about 0.08mm [ in thickness ] and a diameter of 10mm was used as the negative-electrode ingredient as alkali-metal ion occlusion material. The polyelectrolyte of an example 6 was pierced in diameter of 10mm, and it put with an above-mentioned positive-electrode ingredient and an above-mentioned negative-electrode ingredient, it put with the stainless steel electrode further, and the rechargeable battery was obtained. About the obtained rechargeable battery, after charging to 4.15V by current density 200 mA/m<sup>2</sup> at 50 degrees C or 80 degrees C, the charge and discharge which discharge to 3.50V were evaluated by current density 220 mA/m<sup>2</sup> by the percentage [ as opposed to initial capacity for the discharge capacity per 1kg of positive electrodes of a 300 cycle repeat, the initial capacity (1 cycle eye) of each cell, a 100 cycle eye, and a 300 cycle eye ].

O evaluation by the reasons of interior short circuit generating of x: which has less than 40% of discharge capacity of an initial capacity of \*\*:which has the discharge capacity of less than 70% 40% or more of an initial capacity of O:which has 70% or more of discharge capacity of an initial capacity of :, degradation of pole material, or conductivity fully not being obtained is impossible --

[0048] The polyelectrolyte of an example 9 was used as example 12 polyelectrolyte, and also the rechargeable battery was constructed by the same presentation as an example 11, and the charge-and-discharge cycle trial was performed on the same conditions as an example 11.

The polyelectrolyte of an example 10 was used as example 13 polyelectrolyte, and also the rechargeable battery was constructed by the same presentation as an example 11, and the charge-and-discharge cycle trial was performed on the same conditions as an example 11.

[0049] The polyelectrolyte of the example 4 of a comparison was used as example of comparison 9 polyelectrolyte, and also the rechargeable battery was constructed by the same presentation as an example 11, and the charge-and-discharge cycle trial was performed on the same conditions as an example 11.

The polyelectrolyte of the example 6 of a comparison was used as example of comparison 10 polyelectrolyte, and also the rechargeable battery was constructed by the same presentation as an example 11, and the charge-and-discharge cycle trial was performed on the same conditions as an example 11.

[0050] The polyelectrolyte of the example 7 of a comparison was used as example of comparison 11 polyelectrolyte, and also the rechargeable battery was constructed by the same presentation as an example 11, and the charge-and-discharge cycle trial was performed on the same conditions as an example 11.

[0051] The aluminum plate with an example 14 thickness of 0.50mm was used as the plate, it pierced circularly and the thing with a diameter of 10mm put between two plates was used as the measurement cel for the polyelectrolyte of an example 7. Under the argon gas ambient atmosphere with a temperature of 80 degrees C, the alternating current with a frequency [ of 0.1Hz ] and an amplitude of 100mV was continued, this measurement cel was given from the two-poles plate, and the contact surface with the polyelectrolyte of the plate of ten days and 30 days after was observed.

O : the surface state of the contact surface is not changing at all with the time of test initiation.

\*\*: Although the part milked in a part of contact surface is seen, it is hardly changing.

x: -- the contact surface -- the whole surface has corroded clearly mostly.

The polyelectrolyte of an example 8 was used as example 15 polyelectrolyte, and also the aluminum corrosion test in



an alternating-voltage impression condition was performed like the example 14.

[0052] The polyelectrolyte of the example 5 of a comparison was used as example of comparison 12 polyelectrolyte, and also the aluminum corrosion test in an alternating-voltage impression condition was performed like the example 14.

The polyelectrolyte of the example 8 of a comparison was used as example of comparison 13 polyelectrolyte, and also the aluminum corrosion test in an alternating-voltage impression condition was performed like the example 14.

[0053] The analysis value and CPR value by ion chromatogram of the polymerization nature ester-of-boric-acid compound obtained in the polymerization nature compound obtained in each example of manufacture, and the example of comparison manufacture and each example, and the example of a comparison for chlorine to Table 1 The aluminum corrosion test result in Table 4 and an alternating-voltage impression condition is shown for the evaluation result of a charge and discharge test [ in / for the electrolyte presentation of an example and the example of a comparison, and the evaluation result of ionic conductivity / in / for the class of ionicity compound / 2 or 25 degrees C of tables, and 80 degrees C / 3 or 50 degrees C of tables, and 80 degrees C ] in Table 5.

[0054]

[Table 1]

表 1

	構造	AO反応触媒	複合金属酸化物	塩素含有量 (ppm)	CPR
製造例	1 MO(E0) <sub>4</sub> H	三フッ化ホウ素ジイソブチル錯体	キョーワード 500	1 未満	1.5
	2 AO(E0) <sub>9</sub> H	三フッ化ホウ素ジイソブチル錯体	キョーワード 500	1 未満	1.8
	3 MO(P0) <sub>13.5</sub> H	三フッ化ホウ素ジイソブチル錯体	キョーワード 2000	1 未満	0
	製造例 2 / 比較製造例 2 = 9.9 / 1 (重量比)	—	—	18	10
比較製造例	1 MO(E0) <sub>4</sub> H	四塩化錫	—	1850	950
	2 AO(E0) <sub>9</sub> H	四塩化錫	—	1700	1050
	製造例 2 / 比較製造例 2 = 9.0 / 1.0 (重量比)	—	—	170	101
実施例	1 製造例 1 のホウ酸エステル	—	—	1 未満	1.2
	2 製造例 2 のホウ酸エステル	—	—	1 未満	1.4
	3 製造例 3 のホウ酸エステル	—	—	1 未満	0
	4 製造例 4 のホウ酸エステル	—	—	18	9.4
	製造例 1 / 製造例 3 = 2 / 1 モル混合物のホウ酸エステル	—	—	1 未満	0.8
比較例	1 比較製造例 1 のホウ酸エステル	—	—	1800	910
	2 比較製造例 2 のホウ酸エステル	—	—	1680	990
	3 比較製造例 3 のホウ酸エステル	—	—	165	98

[0055] The structure column of front Naka and M show a methacryloyl radical, and A shows an acryloyl radical.

[0056]

[Table 2]

表 2

No.		重合性ホウ酸 エステル化合物	式（１）で示される 重合性化合物	重合性ホウ酸エス テル化合物／式（１） で示される重合性 化合物の比  （重量比）	イオン性 化合物
実施例	6	実施例1	なし	=100/0	LiTFSI
	7	実施例3	なし	=100/0	↑
	8	実施例4	なし	=100/0	↑
	9	実施例5	なし	=100/0	↑
	10	実施例2	製造例2	=50/50	↑
比較例	4	なし	比較製造例1	=0/100	LiTFSI
	5	なし	比較製造例2	=0/100	↑
	6	なし	比較製造例3	=0/100	↑
	7	比較例2	なし	=100/0	↑
	8	比較例3	なし	=100/0	↑

[0057]

[Table 3]

表 3

	No.	伝導度 (S/m)	
		25℃	80℃
実施例	6	$2.62 \times 10^{-3}$	$1.33 \times 10^{-1}$
比較例	4	$2.10 \times 10^{-7}$	$5.40 \times 10^{-4}$
	7	$2.38 \times 10^{-8}$	$1.08 \times 10^{-3}$

[0058]

[Table 4]

表 4

	No.	電解質	試験温度 (℃)	初期容量 (Ah/kg)	100サイクル 目の放電容量 (Ah/kg)	評価	300サイクル目 の放電容量評価 (Ah/kg)	評価
実施例	11	実施例6	50	114	91	⊕	83	⊕
			80	122	98	⊕	89	⊕
	12	実施例9	50	115	91	⊕	84	⊕
			80	122	97	⊕	88	⊕
	13	実施例10	50	113	92	⊕	83	⊕
			80	120	97	⊕	88	⊕
比較例	9	比較例4	50	×	—	×	—	×
			80	72	38	△	—	×
	10	比較例6	50	75	44	○	—	×
			80	98	32	△	—	×
	11	比較例7	50	×	—	×	—	×
			80	76	37	△	—	×

[0059]

[Table 5]



表 5

	No.	電解質	10日後のアルミニウム極板の電解質接触面の表面状態	30日後のアルミニウム極板の電解質接触面の接触面表面状態
実施例	14	実施例7	○	○
	15	実施例8	○	○
比較例	12	比較例5	×	×
	13	比較例8	△	×

[0060] With the polymerization nature ester-of-boric-acid compound of this invention, it was confirmed by the polymerization nature compound of the example of a comparison to the thing with high chlorine content and CPR value that there are very few chlorine contents and a CPR value is also low. Moreover, in the electrolyte for electrochemistry devices which carried out the polymerization of the polymerization nature compound of this invention, and used it, ionic conductivity was high, the cycle property which was excellent also as an electrolyte for rechargeable batteries was shown, and a metal plate was not corroded, but it was confirmed that it is extremely stable.

[0061]

[Effect of the Invention] The polymerization nature ester-of-boric-acid compound of this invention has very few chlorine contents, and its CPR is also low. Since high ionic conductivity is obtained and a metal plate is not corroded in the load in a high temperature service when the polymerization of the polymerization nature ester-of-boric-acid compound of this invention is carried out and it is used as a polyelectrolyte, it is useful as an ingredient for electrochemistry devices, and when this electrolyte is used, a large temperature requirement is covered, it has high ionic conductivity, and the electrochemistry device excellent in a cycle property, safety, and stability can be obtained.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-348323

(P2002-348323A)

(43)公開日 平成14年12月4日(2002.12.4)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 F 30/06		C 0 8 F 30/06	4 H 0 4 8
C 0 7 F 5/04		C 0 7 F 5/04	A 4 J 0 2 7
C 0 8 F 299/00		C 0 8 F 299/00	4 J 1 0 0
H 0 1 G 9/028		H 0 1 M 10/40	B 5 H 0 2 1
H 0 1 M 10/40		2/16	P 5 H 0 2 9
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-153804(P2001-153804)

(22)出願日 平成13年5月23日(2001.5.23)

(71)出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72)発明者 横山 晶一

神奈川県横浜市長見区矢向4-32-14-402

(72)発明者 矢部 健

神奈川県川崎市川崎区藤崎2-3-9

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 重合性ホウ酸エステル化合物、電気化学デバイス用電解質および重合性ホウ酸エステル化合物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 高いイオン伝導度を示しかつ安全性に優れた二次電池やコンデンサ等の電気化学デバイス用の材料として有用な重合性化合物、その重合物、その重合物を含有する高分子電解質およびその製造方法を提供する。

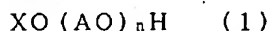
【解決手段】 式(1)で示される重合性化合物をホウ酸または無水ホウ酸によりエステル化することによって得られる重合性ホウ酸エステル化合物であって、塩素含有量が100ppm以下である重合性ホウ酸エステル化合物、その重合物を含有する電気化学デバイス用電解質およびその重合性ホウ酸エステル化合物の製造方法。

$\text{XO}(\text{AO})_n\text{H}$  (1)

(Xはアクリロイル基またはメタクリロイル基であり、AOは炭素数2~4のオキシアルキレン基、 $n=1\sim100$ である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で示される重合性化合物をホウ酸または無水ホウ酸によりエステル化することによって得られる重合性ホウ酸エステル化合物であって、塩素含有量が100ppm以下である重合性ホウ酸エステル化合物。



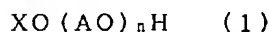
(Xはアクリロイル基またはメタクリロイル基であり、AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基、 $n=1\sim100$ である。)

【請求項2】 請求項1記載の重合性ホウ酸エステル化合物の重合物を含有する電気化学デバイス用電解質。

【請求項3】 請求項1記載の重合性ホウ酸エステル化合物の重合物を含有する二次電池用電解質。

【請求項4】 請求項3記載の二次電池用電解質を用いる二次電池。

【請求項5】 式(1)で示される重合性化合物をホウ酸または無水ホウ酸により、50～90℃にて乾燥空気通気下で脱水反応によってエステル化する塩素含有量が100ppm以下である重合性ホウ酸エステル化合物の製造方法。



(Xはアクリロイル基またはメタクリロイル基であり、AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基、 $n=1\sim100$ である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塩素含有量の少ないオキシアルキレン基を有する重合性ホウ酸エステル化合物、該重合性ホウ酸エステル化合物の重合物を用いた電気化学デバイス用電解質ならびに二次電池用電解質、二次電池、および該重合性ホウ酸エステル化合物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子製品の高性能化、小型化に対する要求が強く、そのエネルギー源である電池材料に対しても、小型化、軽量化でかつ高容量、高エネルギー密度が求められ、種々の研究開発が行われている。近年そのような要求に応える目的から、従来の電解質溶液に代わる新しいイオン伝導体として、固体電解質が全固体一次電池、二次電池、コンデンサ等の電気化学デバイスへの応用が試みられている。従来の電解液を使用した電気化学デバイスでは、液漏れや溶質の染みだしの問題から安全性や信頼性に問題がある。このような電解液を用いた場合の欠点を克服するために、高分子化合物を電解質に使用したいわゆる高分子電解質が種々検討されている。高分子電解質は可撓性を有し、機械的衝撃にも追従し、さらに電極-電解質間でのイオン電子交換反応に際して生じる電極の体積変化にも追従し得る特徴を有している。このような高分子電解質としては、米国特許第

303748号明細書ではポリアルキレンオキシドにアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を溶解した固体電解質が提案されているが、イオン伝導度が不十分で、さらに極材との接触抵抗が高いといった課題が残されている。このようにイオン伝導度が不十分であった場合には、充電および放電時の電流密度が十分に得られず、大電流を必要とする用途には適用できず、用途が限定されている。上記の固体電解質の欠点を克服するため、ポリ(メタ)アクリレートの主鎖として側鎖または／かつ架橋鎖としてポリアルキレングリコール鎖を導入した高分子にアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を溶解した固体電解質が数多く提案されている。このような高分子の基質となるポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートとしては、活性水素を有する(メタ)アクリレート誘導体を基質として、特公昭43-9071号公報に示されているルイス酸触媒を用いたカチオン重合の製法にてアルキレンオキシドを開環重合させて得ることができるが、反応触媒に含まれる塩素分の除去が難しく、得られるポリアルキレングリコール誘導体中に残存することから、電解質として用いる際に、溶解している金属塩との反応や極材または集電体の腐食、または内部での火花発生や短絡が発生し、容量の保持や安全性および安定性その他特性の低下を引き起こす。また通常知られているアルカリ金属水酸化物やアルカリ金属アルコラート等のアニオン重合触媒では、反応温度を通常は100℃以上と高くする必要があることやアルカリ金属が重合性基である(メタ)アクリロイル基の重合を引き起こす可能性があることから、適用することができない。

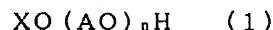
## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高いイオン伝導度を示し、かつ安全性に優れた二次電池やコンデンサ等の電気化学デバイス用の材料として有用な重合性ホウ酸エステル化合物、その重合物、その重合物を含有する高分子電解質およびその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

(A) 式(1)で示される重合性化合物をホウ酸または無水ホウ酸によりエステル化することによって得られる重合性ホウ酸エステル化合物であって、塩素含有量が100ppm以下である重合性ホウ酸エステル化合物。



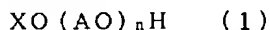
(Xはアクリロイル基またはメタクリロイル基であり、AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基、 $n=1\sim100$ である。)

(B) (A)の重合性ホウ酸エステル化合物の重合物を含有する電気化学デバイス用電解質。

(C) (A)の重合性ホウ酸エステル化合物の重合物を含有する二次電池用電解質。

(D) (C)の二次電池用電解質を用いる二次電池。

(E) 式(1)で示される重合性化合物をホウ酸または無水ホウ酸により、50～90℃にて乾燥空気通気下で脱水反応によってエステル化する塩素含有量が100ppm以下である重合性ホウ酸エステル化合物の製造方法である。



(Xはアクリロイル基またはメタクリロイル基であり、AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基、n=1～100である。)

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の重合性ホウ酸エステル化合物は、塩素含有量100ppm以下であり、好ましくは25ppm以下であり、より好ましくは10ppm以下である。塩素含有量が100ppmより多いと、電気特性が劣る。塩素含有量は以下の方法で測定することができる。例えば、日本工業規格JIS K2241

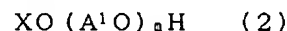
5.3.3に準拠した塩素分析方法や、ISO10304-1に準拠したイオンクロマトグラムによる陰イオン分析法等が挙げられる。これらの分析方法を用いるにあたっては、予め有機物質を白金るつばなどで燃焼させ、そのガスを捕集し、かつ燃焼残分を収集し、これを上記分析方法に充当する形で分析することが可能である。また、式(1)で示される重合性ホウ酸エステル化合物のCPR値が30以下のものが好ましく、15以下のものがより好ましく、5以下のものがさらに好ましい。CPR値が30以下であると電気特性に優れる。CPR値はJIS K1557 6.8に準じて測定することができる。

【0006】重合性ホウ酸エステル化合物は塩素含有量が少ないため電気特性に優れることから、特に電気化学デバイスに好適に用いることができる。重合性ホウ酸エステル化合物の重合物は塩素含有量が少ないため電気特性に優れることから、特に電気化学デバイス用電解質として好適に使用することができる。電気化学デバイス用電解質としては、二次電池、電解コンデンサ等の電解質として使用することができ、イオン性化合物および有機高分子化合物からなる二次電池用電解質の有機高分子化合物として有用であり、特にリチウムイオン二次電池用電解質として有用である。さらに、その二次電池用電解質を用いた二次電池として使用することができる。

【0007】本発明で用いる式(1)で示される重合性化合物において、Xはアクリロイル基またはメタクリロイル基である。式(1)においてAOで示される炭素数2～4のオキシアルキレン基は、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基などが挙げられ、好ましくはオキシエチレン基またはオキシプロピレン基である。またこれらの1種または2種以上の混合物でもよく、2種以上のときの重合形式はブロック状、ランダム状のいずれでもよい。nは炭素数2～4のオキシアルキレン基の平均付加モル数で

あり、1～100であり、イオン伝導度を得る目的から好ましくは5～100である。100を超えると重合性基の導入量が少なく、マトリクスとしての機械的強度が得難くなる。

【0008】本発明に用いられる式(1)で示される重合性化合物は、従来知られているルイス酸化合物を触媒として使用し、原料である活性水素含有重合性化合物1モルにアルキレンオキシド1～100モルを開環重合させた後に、活性水素含有重合性化合物とアルキレンオキシドの合計量100重量部に対して0.1～10重量部の複合金属酸化物で処理することにより得ることができる。また、式(1)で示される重合性化合物は、活性水素を2つ含有する化合物であるジオール化合物に、アクリル酸クロリドやメタクリル酸クロリドを脱塩酸反応することで、もしくはジオール化合物にアクリル酸やメタクリル酸をエステル化反応させることでも得ることができる。しかし、式(1)で示される片末端が重合性基で、かつもう一方が水酸基である構造の化合物の収率が低いため成形性が劣ることなどがあり、塩素やその他不純物の残存も多いことから好ましくない。活性水素含有重合性化合物としては、式(2)で示される化合物である。



(Xはアクリロイル基またはメタクリロイル基であり、A<sup>1</sup>Oは炭素数2～4のオキシアルキレン基、m=0～99である。)

式(2)で示される活性水素含有重合性化合物において、Xはアクリロイル基またはメタクリロイル基である。式(2)においてA<sup>1</sup>Oで示される炭素数2～4のオキシアルキレン基は、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基などが挙げられ、好ましくはオキシエチレン基またはオキシプロピレン基である。またこれらの1種または2種以上の混合物でもよく、2種以上のときの重合形式はブロック状、ランダム状のいずれでもよい。mは炭素数2～4のオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、0～99である。

【0009】具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリブチレングリコールモノアクリレート、ポリブチレングリコールモノメタクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノアクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ

メタクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノメタクリレート等が挙げられる。好ましくはアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピルである。

【0010】開環重合触媒であるルイス酸化合物としては、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体、三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテル錯体、三フッ化ホウ素テトラヒドロフラン錯体、三フッ化ホウ素フェノール錯体、三フッ化ホウ素酢酸錯体、四塩化錫、三塩化アルミニウム等が挙げられる。好ましくは、得られる重合性化合物の電気化学特性の点から三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体、三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテル錯体、三フッ化ホウ素テトラヒドロフラン錯体である。

【0011】複合金属酸化物としては、酸化マグネシウム20~80重量%および酸化アルミニウム5~50重量%を含有するものである。好ましくは酸化マグネシウム30~70重量%および酸化アルミニウム10~40重量%含有するものであり、より好ましくは酸化マグネシウム50~70重量%および酸化アルミニウム25~40重量%含有するものである。この範囲にある複合金属酸化物を使用すると塩素分の低減に有効である。また、複合金属酸化物を焼成活性化したものも使用することができ、さらに塩素分の低減に効果的である。焼成活性化する場合、焼成活性化温度は200~1000℃で2~6時間処理することが一般的である。

【0012】複合金属酸化物の形状としては、特に制限はないが粉体状であるものが好ましい。さらに、複合金属酸化物は、乾燥減量が10重量%未満が好ましく、5重量%未満がより好ましい。乾燥減量が10重量%以上であると、酸化マグネシウムおよび酸化アルミニウムの相対的な含有量が低下する場合があります。ここで言う乾燥減量とは、複合金属酸化物を105±2℃の恒温乾燥機にて3時間乾燥した後の減少重量を、乾燥前の複合金属酸化物に対する重量百分率で表したものである。

【0013】さらに、この複合金属酸化物には二酸化ケイ素が含まれていても良いが、その含有量は10重量%未満が好ましく、5重量%未満がより好ましい。二酸化ケイ素の含有量が10重量%以上であると、酸化マグネシウムおよび酸化アルミニウムの相対的な含有量が低下し、さらに、効率的な反応触媒等の除去が困難となり好ましくない。酸化マグネシウム20~80重量%および酸化アルミニウム5~50重量%を含有する複合金属酸化物は、市販品としては、例えば協和化学工業(株)製のキョーワード300、キョーワード500、キョーワード1000、キョーワード2000、富田製薬(株)

製のトミックスAD500などが挙げられる。

【0014】複合金属酸化物の市販品としての代表組成は以下の通りである。キョーワード300(酸化マグネシウム26.4重量%、酸化アルミニウム26.3重量%、二酸化ケイ素含有しない)、キョーワード500(酸化マグネシウム38.2重量%、酸化アルミニウム16.1重量%、二酸化ケイ素含有しない)、キョーワード1000(酸化マグネシウム35.2重量%、酸化アルミニウム19.1重量%、二酸化ケイ素含有しない)、キョーワード2000(酸化マグネシウム59.2重量%、酸化アルミニウム33.0重量%、二酸化ケイ素含有しない)、トミックスAD500(酸化マグネシウム37.4重量%、酸化アルミニウム17.2重量%、二酸化ケイ素含有しない)である。本発明では、複合金属酸化物を1種または2種以上組み合わせ用いることができる。酸化マグネシウムおよび酸化アルミニウムを含有する複合金属酸化物の使用量は、活性水素含有重合性化合物とアルキレンオキシドの合計量100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.3~5重量部である。0.1重量部より少ない場合には塩素分の低減が十分ではなく、10重量部より多い場合には除去することが困難で、かつポリアルキレングリコール誘導体の収量が低下するため好ましくない。

【0015】複合金属酸化物を用いた処理方法は、開環重合を行って得られた重合性化合物、複合金属酸化物を任意の方法で混合または接触させることができるが、攪拌しながら接触させるのが好ましい。また、添加順序は特に限定されないが、通常は開環重合を行って得られた重合性化合物に複合金属酸化物を添加する。処理温度は通常50~90℃であり、好ましくは60~80℃である。50℃を下回ると塩素分の低減が十分でなく、90℃より高いとポリアルキレングリコール誘導体の劣化もしくは重合性基の安定性に問題を生じる原因となることもある。処理時間は通常30分~6時間である。30分より短いと塩素分の低減が十分ではない可能性があり、6時間より長くてもそれ以上の効果は見られないこともある。また、同時に減圧処理をすることもでき、さらに効果的である。処理後、濾過、遠心分離などによって複合金属酸化物を除去することが好ましい。また複合金属酸化物による処理では、遷移金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属、これらの塩およびイオンの低減効果も併せて得ることができる。これらのうちアルカリ土類金属、アルカリ金属に由来する成分の存在は、電気デバイス用の材料として用いる場合に障害となり得るため、より低減することが望ましい。これらの存在量については、JIS K1557 6.8に従って算出される含有する塩基性物質の量を示すCPR値から計り知ることが可能である。

【0016】本発明に用いられる式(1)で示される重合性化合物は、好ましくは塩素含有量100ppm以下

であり、より好ましくは25ppm以下であり、さらに好ましくは10ppm以下である。塩素含有量が100ppm以下であると電気特性に優れる。また、式(1)で示される重合性化合物のCPR値が30以下のものが好ましく、15以下のものがより好ましく、5以下のものがさらに好ましい。CPR値が30以下であると電気特性に優れる。

【0017】本発明に用いられる重合性ホウ酸エステル化合物は、式(1)で示される重合性化合物にオルトホウ酸、メタホウ酸、ピロホウ酸などのホウ酸または無水ホウ酸を加え、50~90℃にて空気通気下で真空による脱水反応することによって得られる。例えば反応温度50~90℃、0.133~6.67kPa(1~50mmHg)の真空下において、空気を適当量通気しつつ、攪拌しながら2~30時間脱水反応することによって重合性ホウ酸エステル化合物が生成する。反応温度は50~90℃であり、好ましくは60~90℃である。50℃より低いと脱水によるエステル化反応の進行が困難であり、90℃より高いと重合性基の保持が困難である。エステル化反応は、0.133~6.67kPaの減圧下で行うのが好ましく、0.133~4.00kPaで行うのがより好ましい。0.133kPaより低いとエステル化反応に付帯して発生する水によって突沸する可能性があり、6.67kPaより高いと脱水によるエステル化反応の進行が困難である。反応中に系内に通じる空気は、特に制限はないものの、好ましくは凝縮型エアドライヤー等によって乾燥させたものである。反応時間は2~30時間であり、好ましくは2~20時間である。2時間より短いと発生する水の除去が困難であり、30時間を超えると重合性基の保持が困難である。

【0018】式(1)で示される重合性化合物の水酸基1モルに対して、ホウ素原子1/3モルの比率において、ホウ酸トリエステルが生成する。ホウ酸エステル化の割合は、水酸基とホウ素原子のモル比率によって任意に調整可能であるが、式(1)で示される重合性化合物の水酸基とホウ素原子のモル比率は、好ましくは6/1~3/1の範囲である。エステル化反応に際しては、エステル化反応に関与しない溶剤を適宜用いることができる。また重合性基の保護のために、従来知られているヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ジメチルヒドロキシトルエン、フェノチアジン等の重合禁止剤を、従来から知られているように20~1000ppmの添加量で用いることができる。

【0019】重合性ホウ酸エステル化合物は、これに含まれる重合性基を重合させた形で使用する。重合は、加熱、紫外線、可視光、電子線などのエネルギーによってなされるが、適宜、公知の重合開始剤を使用しても良い。重合後の数平均分子量は50,000~10,000,000であるのが好ましく、50,000を下回ると得られるフィルムの自立性や可溶性の発現が得難くな

ることもあり得る。

【0020】重合性ホウ酸エステル化合物は、1種または2種以上を混合して使用することができる。配合によっては、混合して使用することにより機械的特性の向上や二次電池用電解質として使用した際のイオン伝導度の向上が望まれる。重合性ホウ酸エステル化合物の重合物は、良好な機械的特性の付与の目的から、5~100重量部の比率において用いるのが好ましく、10~90重量部の比率において用いるのがより好ましい。

10 【0021】重合性ホウ酸エステル化合物の重合物を使用した電解質では、ホウ素によるカチオン輸率の向上によってイオン伝導度の向上と、それに伴う電気化学デバイス用電解質としての性能改善が達成できる。そして、ホウ酸エステル基がポリマーマトリクスと同一分子中に固定されているために、高いイオン伝導度と両立して、フィルム安定性が優れる。また、ホウ酸エステルが同一分子中にあるため、イオン性化合物以外の第三成分を添加することなく使用することもでき、電解質フィルムを得る際の工程の単純化が可能であり、非常に有用である。さらに基質となる式(1)で示される重合性化合物を2種以上使用することで、重合性基の導入量、ホウ酸エステル基の導入量を任意に制御することができ、材料設計の点からも非常に有用である。

30 【0022】本発明の電気化学デバイス用電解質に用いられるイオン性化合物は、本発明に用いられる有機高分子化合物(重合性ホウ酸エステル化合物の重合物)に対して任意の比率で混合することができる。具体的にはイオン性化合物に含まれるアルカリ金属1モルに対して、本発明に用いられる有機高分子化合物に含まれるオキシアルキレン単位の総数2~30モルの比率となるように混合するのが好ましく、総数2~20モルの比率となるように混合するのが、有機高分子化合物のガラス転移温度低下によるイオン伝導度への寄与の点からより好ましく、さらに総数2~15モルの比率となるように混合するのが、有機高分子化合物のガラス転移温度低下によるイオン伝導度への寄与およびキャリア数の増大によるイオン伝導度向上の点からさらに好ましい。

40 【0023】本発明の電気化学デバイス用電解質に用いられるイオン性化合物の種類は特に限定されるものではなく、コンデンサ用途においては、例えば(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>等の4級アンモニウム塩、AgClO<sub>4</sub>等の遷移金属塩、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>等の4級ホスホニウム塩、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C、LiI、LiSCN、NaBr、NaI、NaSCN、KI、KSCNなどのアルカリ金属塩、ポトルエンスルホン酸等の有機酸およびその塩などが挙げられ、好ましくは出力電圧が高く得られ、解離定数が大

塩、アルカリ金属塩である。

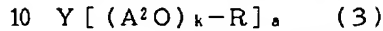
【0024】本発明の二次電池用電解質に用いられるイオン性化合物としては、例えば  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{KSCN}$ などのアルカリ金属塩が挙げられ、好ましくは  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiSCN}$ などのリチウム塩である。さらに本発明の二次電池用電解質には、イオン伝導性または強誘電性の塩、ガラスの粉末などを添加することができる。このような塩またはガラスの粉末としては、例えば  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LaTiO}_3$ などが挙げられる。

【0025】本発明の電気化学デバイス用電解質は、種々の方法で調製可能である。その調製方法は特に限定されないが、例えば、重合性ホウ酸エステル化合物は、多くの低沸点有機溶剤に溶解するため、これとイオン性化合物を低沸点溶剤に溶解して溶液を調製し、これを加熱によりキャストリングして低沸点溶剤を除去しつつ重合性有機化合物を熱重合させることで、力学的強度を有する高分子電解質薄膜を得ることができる。なお必要に応じて、紫外線、可視光、電子線等の電磁波を照射することで重合性ホウ酸エステル化合物の重合による薄膜を得ることもできる。また、例えば、重合性ホウ酸エステル化合物の重合物とイオン性化合物を良く混練し成形することで、電気化学デバイス用電解質薄膜を得ることができる。

【0026】有機高分子化合物は本発明の効果を妨げなければ、他の有機高分子化合物を混合して使用しても問題ない。他の有機高分子化合物としては、例えばポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート共重合体等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。本発明に用いられる式(1)で示される重合性化合物および重合性ホウ酸エステル化合物を予め混合し、イオン性化合物を溶解させて、かかる後に重合しても良い。重合性ホウ酸エステル化合物に他の重合性化合物を混合し、イオン性化合物を溶解させて、かかる後に重合させて使用しても良い。または本発明に用いられる式(1)で示される重合性化合物、重合性ホウ酸エステル化合物および他の重合性化合物を予め混合し、イオン性化合物を溶解させて、かかる後に重合しても良

い。

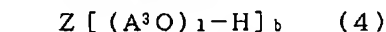
【0027】他の重合性化合物としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等のアルキルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル等のアルキルメタクリレート、下記式(3)で示されるポリアルキレングリコールアクリレート、下記式(3)で示されるポリアルキレングリコールメタクリレート、アクリロニトリル、スチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。



(Yは1~4個の水酸基を持つ化合物の残基または水酸基であり、 $A^2O$ は炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物であり、 $k=0\sim15$ 、 $a=1\sim4$ であり、かつ $k \times a=0\sim300$ であり、Rは水素原子、炭素数1~8の炭化水素基、シアノエチル基、アクリロイル基またはメタクリロイル基であり、分子中に少なくとも一つはアクリロイル基またはメタクリロイル基を含む。)

式(3)で示される化合物において、Yは1~4個の水酸基を持つ化合物の残基または水酸基である。式(3)において $A^2O$ で示される炭素数2~4のオキシアルキレン基は、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基などが挙げられ、好ましくはオキシエチレン基またはオキシプロピレン基である。またこれらの1種または2種以上の混合物でもよく、2種以上の時の重合形式はブロック状、ランダム状のいずれでもよい。Rは水素原子、炭素数1~8の炭化水素基、シアノエチル基、アクリロイル基またはメタクリロイル基である。式(3)で示される化合物は分子中に少なくとも一つはアクリロイル基またはメタクリロイル基をもつ。

【0028】また上記以外にも、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エーテル、鎖状エーテル等の有機溶剤、ポリアルキレングリコール誘導体、ポリアルキレングリコール誘導体のホウ酸エステル化合物を混合使用しても良い。ポリアルキレングリコール誘導体としては、下記式(4)で示される化合物であり、式(4)で示されるポリアルキレングリコール誘導体のホウ酸エステルとしては、下記式(4)で示される化合物をホウ酸または無水ホウ酸によりエステル化することによって得られる化合物である。



(Zは1~6個の水酸基を持つ化合物の残基、 $A^3O$ は炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物であり、 $l=0\sim600$ 、 $b=1\sim6$ であり、かつ $l \times b=0\sim600$ である。)

【0029】本発明の高分子電解質と、従来から知られている正極材料、負極材料を組み合わせることで、イオン伝導度、充放電サイクル特性、安全性に優れた二次電池を得ることが可能である。



## 【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。なお、以下文中においてLiTFSIはリチウムビス(トリフルオロメタンスルホネート)イミドを示す。電解質組成物のイオン性化合物としてのLiTFSIの添加量は、各実施例および比較例とも電解質組成物中に含まれるアルキレンオキシドのエーテル酸素8モルに対して、Liイオン濃度が1モルの比率となっている。

## 【0031】製造例1

攪拌装置、温度計および圧力ゲージを備えた5リットル容のオートクレーブに2-ヒドロキシエチルメタクリレート260g(2.0モル)、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.028gおよび三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体0.621gを入れ、系内を窒素ガスにて置換した後エチレンオキシド308g(7.0モル)を圧力1MPa(10.0kg/cm<sup>2</sup>)以下、温度55℃以下の条件で3時間かけて圧入し、さらに1時間反応を継続した。次に空気を通じて未反応のエチレンオキシドを除去した。その後、協和化学工業(株)製キョーワード500(酸化マグネシウム38.2重量%、酸化アルミニウム16.1重量%、二酸化ケイ素含有しない)を22.7g(活性水素含有重合性化合物とアルキレンオキシドの合計量100重量部に対して4重量部)を加え、空気バブリングしながら、5kPa、70℃の条件にて4時間処理した。次にキョーワード500を分別し、製造例1の重合性化合物(ポリエチレングリコール(E04.5)モノメタクリレート)511gを得た。

## 製造例2

攪拌装置、温度計および圧力ゲージを備えた5リットル容のオートクレーブに2-ヒドロキシエチルアクリレート116g(1.0モル)、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.023gおよび三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体0.468gを入れ、系内を窒素ガスにて置換した後エチレンオキシド352g(8.0モル)を圧力1MPa(10.0kg/cm<sup>2</sup>)以下、温度55℃以下の条件で4時間かけて圧入し、さらに1時間反応を継続した。次に空気を通じて未反応のエチレンオキシドを除去した。その後、協和化学工業(株)製キョーワード500(酸化マグネシウム38.2重量%、酸化アルミニウム16.1重量%、二酸化ケイ素含有しない)を23.4g(活性水素含有重合性化合物とアルキレンオキシドの合計量100重量部に対して5重量部)加え、空気バブリングしながら、5kPa、70℃の条件にて4時間処理した。次にキョーワード500を分別し、製造例2の重合性化合物(ポリエチレングリコール(E09)モノアクリレート)421gを得た。

## 【0032】製造例3

攪拌装置、温度計および圧力ゲージを備えた5リットル容のオートクレーブに2-ヒドロキシプロピルメタクリレート144g(1.0モル)、ヒドロキノンモノメチ

ルエーテル0.043g、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体0.87gを入れ、系内を窒素ガスにて置換した後プロピレンオキシド725g(12.5モル)を圧力1MPa(10.0kg/cm<sup>2</sup>)以下、温度55℃以下の条件で6時間かけて圧入し、さらに2時間反応を継続した。次に空気を通じて未反応のプロピレンオキシドを除去した。その後、協和化学工業(株)製キョーワード2000(酸化マグネシウム59.2重量%、酸化アルミニウム33.0重量%、二酸化ケイ素含有しない)を43.5g(活性水素含有重合性化合物とアルキレンオキシドの合計量100重量部に対して5重量部)加え、空気バブリングしながら、5kPa、70℃の条件にて4時間処理した。次にキョーワード2000を分別し、製造例3の重合性化合物(ポリプロピレングリコール(PO13.5)モノメタクリレート)782gを得た。

## 比較製造例1

攪拌装置、温度計および圧力ゲージを備えた5リットル容のオートクレーブに2-ヒドロキシエチルメタクリレート260g(2.0モル)、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.028gおよび四塩化錫3.41gを入れ、系内を窒素ガスにて置換した後エチレンオキシド308g(7.0モル)を圧力1MPa(10.0kg/cm<sup>2</sup>)以下、温度55℃以下の条件で4時間かけて圧入し、さらに1時間反応を継続した。次に空気を通じて未反応のエチレンオキシドを除去した。次に5重量%水酸化ナトリウム水溶液34.1gを投入して、空気バブリングしながら、5kPa、70℃の条件にて4時間脱水処理した。その後生成した中和塩を分別し、比較製造例1の重合性化合物(ポリエチレングリコール(E04.5)モノメタクリレート)511gを得た。

## 【0033】比較製造例2

攪拌装置、温度計および圧力ゲージを備えた5リットル容のオートクレーブに2-ヒドロキシエチルアクリレート116g(1.0モル)、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.023g、四塩化錫2.81gを入れ、系内を窒素ガスにて置換した後エチレンオキシド352g(8.0モル)を圧力1MPa(10.0kg/cm<sup>2</sup>)以下、温度55℃以下の条件で5時間かけて圧入し、さらに1時間反応を継続した。次に空気を通じて未反応のエチレンオキシドを除去した。次に5重量%水酸化ナトリウム水溶液28.1gを投入して、空気バブリングしながら、5kPa、70℃の条件にて4時間脱水処理した。その後生成した中和塩を分別し、比較製造例2の重合性化合物(ポリエチレングリコール(E09)モノアクリレート)421gを得た。

## 【0034】比較製造例3

比較製造例2の重合性化合物10.0gと製造例2の重合性化合物90.0gを混合して、混合物である比較製造例3の重合性化合物100gを得た。

## 製造例4

比較製造例2の重合性化合物1.00gと製造例2の重合性化合物99.0gを混合して、混合物である製造例4の重合性化合物100gを得た。

## 【0035】実施例1

製造例1の重合性化合物284g(1.0モル)に無水ホウ酸11.6g(0.167モル)を加え、乾燥空気雰囲気下80℃まで昇温した。80℃となったのちに系内を徐々に減圧し、乾燥空気(乾燥空気は凝縮型エアードライヤーを通じて脱水した空気を示す。以下同様である。)通気下にて圧力2.67kPa(20mmHg)以下の状態を12時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後、過剰することによって実施例1の重合性ホウ酸エステル化合物を275g得た。

## 実施例2

製造例2の重合性化合物468g(1.0モル)に無水ホウ酸11.6g(0.167モル)を加え、乾燥空気雰囲気下80℃まで昇温した。80℃となったのちに系内を徐々に減圧し、乾燥空気通気下にて圧力2.67kPa(20mmHg)以下の状態を12時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後、過剰することによって実施例2の重合性ホウ酸エステル化合物を460g得た。

## 【0036】実施例3

製造例3の重合性化合物869g(1.0モル)に無水ホウ酸11.6g(0.167モル)を加え、乾燥空気雰囲気下80℃まで昇温した。80℃となったのちに系内を徐々に減圧し、乾燥空気通気下にて圧力2.67kPa(20mmHg)以下の状態を12時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後、過剰することによって実施例3の重合性ホウ酸エステル化合物を860g得た。

## 実施例4

製造例4の重合性化合物468g(1.0モル)に無水ホウ酸11.6g(0.167モル)を加え、乾燥空気雰囲気下80℃まで昇温した。80℃となったのちに系内を徐々に減圧し、乾燥空気通気下にて圧力2.67kPa(20mmHg)以下の状態を12時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後、過剰することによって実施例4の重合性ホウ酸エステル化合物を460g得た。

## 【0037】実施例5

製造例1の重合性化合物189g(0.67モル)、製造例3の重合性化合物290g(0.33モル)に無水ホウ酸11.6g(0.167モル)を加え、乾燥空気雰囲気下80℃まで昇温した。80℃となったのちに系内を徐々に減圧し、乾燥空気通気下にて圧力2.67kPa(20mmHg)以下の状態を12時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後、過剰することによって実施例5の重合性ホウ酸エステル化合物を470g得た。

0g得た。

## 比較例1

比較製造例1の重合性化合物284g(1.0モル)に無水ホウ酸11.6g(0.167モル)を加え、乾燥空気雰囲気下80℃まで昇温した。80℃となったのちに系内を徐々に減圧し、乾燥空気通気下にて圧力2.67kPa(20mmHg)以下の状態を12時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後、過剰することによって比較例1の重合性ホウ酸エステル化合物を275g得た。

## 【0038】比較例2

比較製造例2の重合性化合物468g(1.0モル)に無水ホウ酸11.6g(0.167モル)を加え、乾燥空気雰囲気下80℃まで昇温した。80℃となったのちに系内を徐々に減圧し、乾燥空気通気下にて圧力2.67kPa(20mmHg)以下の状態を12時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後、過剰することによって比較例2の重合性ホウ酸エステル化合物を460g得た。

## 比較例3

比較製造例3の重合性化合物468g(1.0モル)に無水ホウ酸11.6g(0.167モル)を加え、乾燥空気雰囲気下80℃まで昇温した。80℃となったのちに系内を徐々に減圧し、乾燥空気通気下にて圧力2.67kPa(20mmHg)以下の状態を12時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後、過剰することによって比較例3の重合性ホウ酸エステル化合物を460g得た。

【0039】各製造例、比較製造例の重合性化合物、各実施例、比較例の重合性ホウ酸エステル化合物の塩素含有量を、イオンクロマトグラムを用いて算出した。イオンクロマトグラムによる塩素分の測定に際しては、重合性化合物または重合性ホウ酸エステル化合物をJIS K0102等に記載の方法に準拠して、N/2水酸化カリウムエタノール溶液の存在下にて灰化した上で測定し、JIS K0029に規定された塩化物イオン標準液によって作成した塩化物イオン濃度の検量線により塩素の含有量を算出した。CPR値はJIS K1557 6.8に準拠して、重合性化合物または重合性ホウ酸エステル化合物をメタノールに溶解させ、N/100塩酸を滴定液として電位差滴定を行い、滴定に要したN/100塩酸の量から求めた。

## 【0040】実施例6

実施例1で得られた重合性ホウ酸エステル化合物4.00gに、支持塩としてLiTFSIを2.29g添加し、均一に溶解させた後、ポリテトラフルオロエチレン製ボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物(高分子電解質)を得た。

## 実施例7

実施例3で得られた重合性ホウ酸エステル化合物4.00gに、支持塩としてLiTFSIを2.24g添加し、均一に溶解させた後、ポリテトラフルオロエチレン製ボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物（高分子電解質）を得た。

## 【0041】実施例8

実施例4で得られた重合性ホウ酸エステル化合物4.00gに、支持塩としてLiTFSIを2.78g添加し、均一に溶解させた後、ポリテトラフルオロエチレン製ボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物（高分子電解質）を得た。

## 実施例9

実施例5で得られた重合性ホウ酸エステル化合物4.00gに、支持塩としてLiTFSIを2.28g添加し、均一に溶解させた後、ポリテトラフルオロエチレン製ボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物（高分子電解質）を得た。

## 【0042】実施例10

製造例2の重合性化合物2.00g、実施例2で得られた重合性ホウ酸エステル化合物(2)2.00gに、支持塩としてLiTFSIを2.77g添加し、均一に溶解させた後、ポリテトラフルオロエチレン製ボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物（高分子電解質）を得た。

## 【0043】比較例4

比較製造例1の重合性化合物4.00gに、支持塩としてLiTFSIを2.27g添加し、均一に溶解させた後、ポリテトラフルオロエチレン製ボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物（高分子電解質）を得た。

## 比較例5

比較製造例2の重合性化合物4.00gに、支持塩としてLiTFSIを2.76g添加し、均一に溶解させた後、ポリテトラフルオロエチレン製ボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物（高分子電解質）を得た。

## 【0044】比較例6

比較製造例3の重合性化合物4.00gに、支持塩としてLiTFSIを2.76g添加し、均一に溶解させた後、ポリテトラフルオロエチレン製ボート中に流し込

み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物（高分子電解質）を得た。

## 比較例7

比較例2で得られた重合性ホウ酸エステル化合物4.00gに、支持塩としてLiTFSIを2.78g添加し、均一に溶解させた後、ポリテトラフルオロエチレン製ボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物（高分子電解質）を得た。

## 【0045】比較例8

比較例3で得られた重合性ホウ酸エステル化合物4.00gに、支持塩としてLiTFSIを2.78g添加し、均一に溶解させた後、ポリテトラフルオロエチレン製ボート中に流し込み、アルゴン雰囲気下、ホットプレート熱重合させ、真空により乾燥することで厚さ0.50mmのイオン伝導性高分子組成物（高分子電解質）を得た。

【0046】各実施例、比較例で得られた高分子電解質のフィルム成形性および安定性は、自立するフィルムが得られ、-5~120℃の温度範囲にて柔軟性および形状を保ち、電気化学デバイス用電解質として使用するにあたって良好なものが得られた。実施例6、比較例4および7で得られた高分子電解質のイオン伝導度の評価は次のようにおこなった。各高分子電解質フィルムをステンレス電極に挟み込み、アルゴン雰囲気下、温度を変化させ、各温度における交流複素インピーダンス測定を行い、得られた複素平面上のプロット(Cole-Coleプロット)のバルク抵抗成分の半円の直径からイオン伝導度として求めた。

## 【0047】実施例11

正極活物質としてマンガ酸リチウム粉末75重量部と、バインダーポリマーとしてポリフッ化ビニリデン粉末5重量部、導電材として炭素粉末20重量部を良く混練し、銅箔上にホットプレス法にて厚さ0.10mm、直径10mmの正極材料を得た。アルカリ金属イオン吸蔵材として厚さ約0.08mm、直径10mmの金属リチウム箔を負極材料とした。実施例6の高分子電解質を直径10mmに打ち抜き、前述の正極材料および負極材料にて挟み込み、さらにステンレス電極にて挟み込んで二次電池を得た。得られた二次電池について、50℃もしくは80℃にて電流密度200mA/m<sup>2</sup>にて4.15Vまで充電した後、電流密度220mA/m<sup>2</sup>にて3.50Vまで放電する充放電を300サイクル繰返し、各電池の初期容量(1サイクル目)、100サイクル目および300サイクル目の正極1kg当たりの放電容量を、初期容量に対する百分率にて評価した。

◎：初期容量の70%以上の放電容量を有する

○：初期容量の40%以上70%未満の放電容量を有す

る

△：初期容量の40%未満の放電容量を有する

×：内部短絡発生あるいは極材の劣化、または伝導度が十分に得られない等の理由により評価不可

#### 【0048】実施例12

高分子電解質として実施例9の高分子電解質を使用した他は、実施例11と同じ組成にて二次電池を組み、実施例11と同様の条件にて充放電サイクル試験を行った。

#### 実施例13

高分子電解質として実施例10の高分子電解質を使用した他は、実施例11と同じ組成にて二次電池を組み、実施例11と同様の条件にて充放電サイクル試験を行った。

#### 【0049】比較例9

高分子電解質として比較例4の高分子電解質を使用した他は、実施例11と同じ組成にて二次電池を組み、実施例11と同様の条件にて充放電サイクル試験を行った。

#### 比較例10

高分子電解質として比較例6の高分子電解質を使用した他は、実施例11と同じ組成にて二次電池を組み、実施例11と同様の条件にて充放電サイクル試験を行った。

#### 【0050】比較例11

高分子電解質として比較例7の高分子電解質を使用した他は、実施例11と同じ組成にて二次電池を組み、実施例11と同様の条件にて充放電サイクル試験を行った。

#### 【0051】実施例14

厚さ0.50mmのアルミニウム板を極板とし、実施例7の高分子電解質を直径10mmの円形に打ち抜き、極板2枚の間に挟み込んだものを測定セルとした。この測定セルを温度80℃のアルゴンガス雰囲気下にて、両極板より周波数0.1Hz、振幅100mVの交流を継続

して与え、10日後、30日後の極板の高分子電解質との接触面を観察した。

○：接触面の表面状態が試験開始時と全く変化していない。

△：接触面の一部に白化した部分が見られるものの、殆ど変化していない。

×：接触面のほぼ全面が明らかに腐食している。

#### 実施例15

高分子電解質として実施例8の高分子電解質を使用した他は、実施例14と同様に交流電圧印加状態でのアルミニウム腐食試験を行った。

#### 【0052】比較例12

高分子電解質として比較例5の高分子電解質を使用した他は、実施例14と同様に交流電圧印加状態でのアルミニウム腐食試験を行った。

#### 比較例13

高分子電解質として比較例8の高分子電解質を使用した他は、実施例14と同様に交流電圧印加状態でのアルミニウム腐食試験を行った。

【0053】各製造例、比較製造例で得られた重合性化合物、および各実施例、比較例で得られた重合性ホウ酸エステル化合物の塩素分のイオンクロマトグラムによる分析値およびCPR値を表1に、実施例および比較例の電解質組成およびイオン性化合物の種類を表2、25℃および80℃におけるイオン伝導度の評価結果を表3、50℃および80℃における充放電試験の評価結果を表4、交流電圧印加状態でのアルミニウム腐食試験結果を表5に示す。

#### 【0054】

#### 【表1】

		構造	AO反応触媒	複合金属酸化物	塩素含有量 (ppm)	CPR
製造例	1	MO(E0) <sub>4</sub> gH	三フ化矽素 ジエチルシラン錯体	キョーダ'500	1未満	1.5
	2	A0(E0) <sub>9</sub> H	三フ化矽素 ジエチルシラン錯体	キョーダ'500	1未満	1.8
	3	MO(P0) <sub>12</sub> gH	三フ化矽素 ジエチルシラン錯体	キョーダ'2000	1未満	0
	4	製造例2/比較製造例2 =99/1 (重量比)	—	—	18	10
比較製造例	1	MO(E0) <sub>4</sub> gH	四塩化錫	—	1850	950
	2	A0(E0) <sub>9</sub> H	四塩化錫	—	1700	1050
	3	製造例2/比較製造例2 =90/10 (重量比)	—	—	170	101
実施例	1	製造例1のホウ酸エステル	—	—	1未満	1.2
	2	製造例2のホウ酸エステル	—	—	1未満	1.4
	3	製造例3のホウ酸エステル	—	—	1未満	0
	4	製造例4のホウ酸エステル	—	—	18	9.4
	5	製造例1/製造例3=2/1 モル混合物のホウ酸エステル	—	—	1未満	0.8
比較例	1	比較製造例1 のホウ酸エステル	—	—	1800	910
	2	比較製造例2 のホウ酸エステル	—	—	1680	990
	3	比較製造例3 のホウ酸エステル	—	—	165	98

【0055】表中の構造欄、Mはメタクリロイル基を、  
Aはアクリロイル基を示す。

\* 【0056】  
\* 【表2】

表2

No.	重合性ホウ酸 エステル化合物	式（１）で示される 重合性化合物	重合性ホウ酸エ ステル化合物／式（１） で示される重合性 化合物の比 （重量比）	イオン性 化合物	
実施例	6	実施例1	なし	=100/0	LiTFSI
	7	実施例3	なし	=100/0	↑
	8	実施例4	なし	=100/0	↑
	9	実施例5	なし	=100/0	↑
	10	実施例2	製造例2	=50/50	↑
比較例	4	なし	比較製造例1	=0/100	LiTFSI
	5	なし	比較製造例2	=0/100	↑
	6	なし	比較製造例3	=0/100	↑
	7	比較例2	なし	=100/0	↑
	8	比較例3	なし	=100/0	↑

【0057】  
【表3】

表3

	No.	伝導度 (S/m)	
		25℃	80℃
実施例	6	$2.62 \times 10^{-3}$	$1.33 \times 10^{-1}$
比較例	4	$2.10 \times 10^{-7}$	$5.40 \times 10^{-6}$
	7	$2.38 \times 10^{-8}$	$1.08 \times 10^{-3}$

\*【0058】

【表4】

\*10

表4

	No.	電解質	試験温度 (°C)	初期容量 (Ah/kg)	100サイクル目の放電容量 (Ah/kg)	評価	300サイクル目の放電容量評価 (Ah/kg)	評価
実施例	11	実施例6	50	114	91	◎	83	◎
			80	122	98	◎	89	◎
	12	実施例9	50	115	91	◎	84	◎
			80	122	97	◎	88	◎
	13	実施例10	50	113	92	◎	83	◎
			80	120	97	◎	88	◎
比較例	9	比較例4	50	x	—	x	—	x
			80	72	38	△	—	x
	10	比較例6	50	75	44	○	—	x
			80	98	32	△	—	x
	11	比較例7	50	x	—	x	—	x
			80	76	37	△	—	x

【0059】

※ ※【表5】

表5

	No.	電解質	10日後のアルミニウム極板の電解質接触面の表面状態	30日後のアルミニウム極板の電解質接触面の接触面表面状態
実施例	14	実施例7	○	○
	15	実施例8	○	○
比較例	12	比較例5	x	x
	13	比較例8	△	x

【0060】比較例の重合性化合物では塩素含有量、CPR値とも高いのに対し、本発明の重合性ホウ酸エステル化合物では塩素含有量が極めて少なく、CPR値も低いことが確かめられた。また本発明の重合性化合物を重合して用いた電気化学デバイス用電解質では、イオン伝導度が高く、二次電池用電解質としても優れたサイクル特性を示し、金属製極板を腐食せず安定性の高いことが確かめられた。

【0061】

★【発明の効果】本発明の重合性ホウ酸エステル化合物は塩素含有量が極めて少なく、CPRも低い。本発明の重合性ホウ酸エステル化合物を重合して高分子電解質として用いた場合には高いイオン伝導度が得られ、高温条件での負荷においても金属製極板を腐食しないため電気化学デバイス用の材料として有用であり、この電解質を用いた場合に、広い温度範囲に亘って高いイオン伝導度を有し、サイクル特性および安全性および安定性に優れた電気化学デバイスを得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テマコード(参考)

// H01M 2/16

H01G 9/02

331G

Fターム(参考) 4H048 AA01 AA02 AB78 AB91 AC90  
BC10 BD20 BE90 VA20 VA75  
4J027 AC02 AC03 AC04 AC06 AC09  
AJ02 BA07 CA14 CA15 CA17  
CC02 CC04 CC05 CC06  
4J100 AL08P BA02P BA08P BA87P  
CA01 DA56 JA45  
5H021 BB01 BB09 EE06 EE20 HH01  
HH06 HH07  
5H029 AJ05 AJ06 AJ12 AK03 AL12  
AM16 CJ28 DJ09 EJ04 EJ12  
HJ01 HJ02 HJ14